
Elektrische und rheologische Eigenschaften von kohlenstoffbasierten Füllstoffnetzwerken in Polymeren

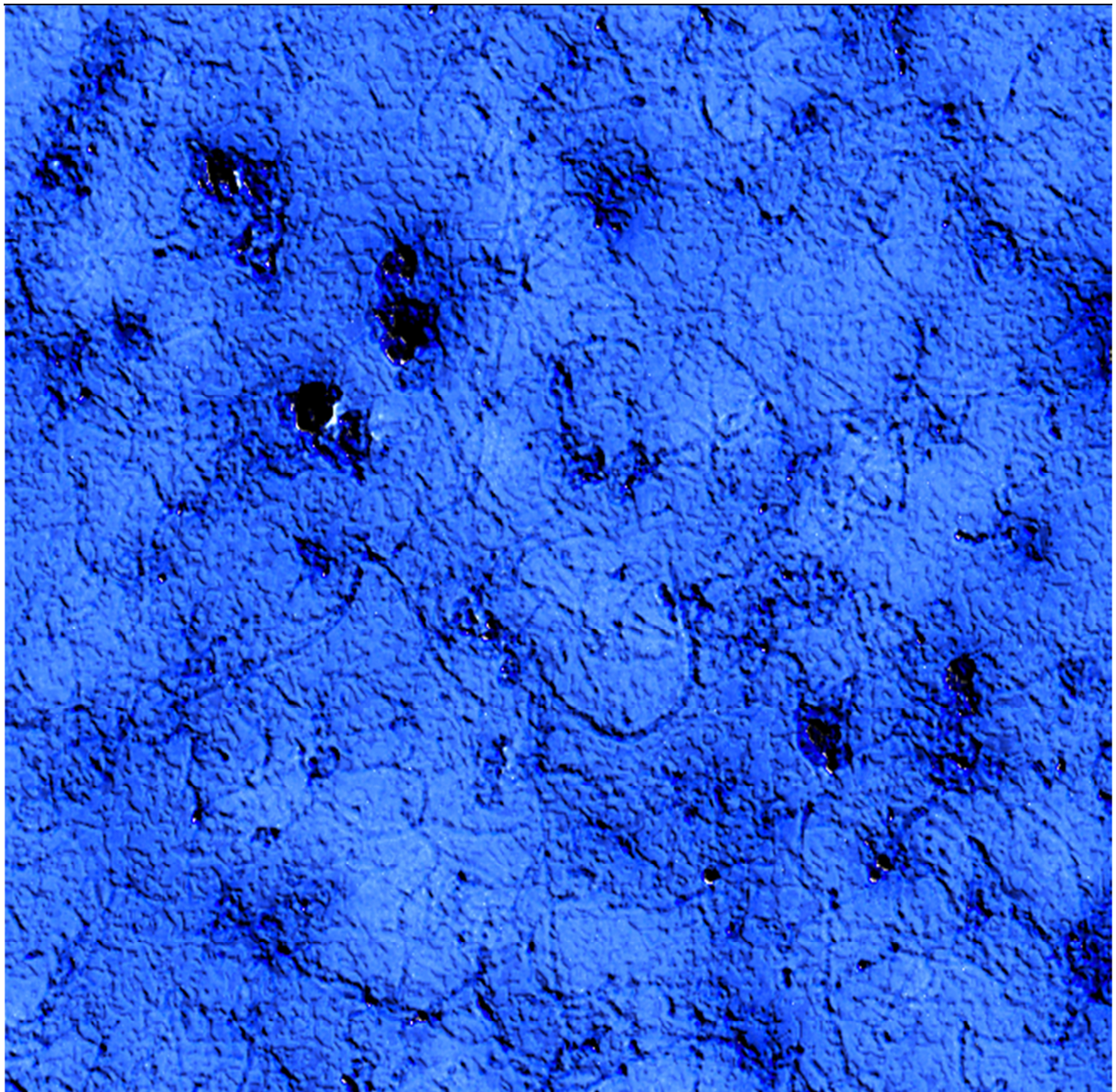
Electrical and rheological properties of carbon based filler networks in polymers

Vom Fachbereich Physik der technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von M. Sc. Konrad Hilarius aus Jena

Darmstadt 2014 – D 17



Elektrische und rheologische Eigenschaften von kohlenstoffbasierten Füllstoffnetzwerken in Polymeren

Electrical and rheological properties of carbon based filler networks in polymers

Genehmigte Dissertation von M. Sc. Konrad Hilarius aus Jena

1. Gutachten: Priv.-Doz. Dr. Ingo Alig
2. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn

Tag der Einreichung: 18. September 2014

Tag der Prüfung: 05. November 2014

Die vorliegende Dissertation wurde von Konrad Hilarius während der Zeit am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit (LBF) und am ehemaligen Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) angefertigt.



Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints, E-Publishing-Service der TU-Darmstadt.

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Dieses Werk bzw. dieser Inhalt ist lizenziert unter einer Creative Commons, Namensnennung-Nicht Kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 Unported Lizenz

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 01. Dezember 2014

(Konrad Hilarius)

Zusammenfassung

In der Arbeit wurden die elektrischen und rheologischen Eigenschaften von kohlenstoffbasierten Füllstoffen in einer Polymermatrix untersucht. Als Füllstoffe wurden verschiedene Kohlenstoffallotrope verwendet, die sich in ihrer Ausdehnung und Geometrie unterscheiden: kugelförmige Ruße (CB), stäbchenförmige Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und plättchenförmige Graphennanoplättchen (GNP), sowie deren Kombinationen. Die Morphologie des Füllstoffnetzwerks, das sich in Abhängigkeit der thermischen und rheologischen Vorgeschichte aufbaut, wurde durch Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Die komplexe elektrische Leitfähigkeit im Glaszustand der Komposite wurde mittels elektrischer Leitfähigkeitsspektroskopie untersucht. Es wird gezeigt, dass die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Füllstoffkonzentration für alle Füllstoffsysteme mit der Perkolationstheorie erklärt und angepasst werden kann. Die unterschiedliche Geometrie der Füllstoffe beeinflusst dabei maßgeblich die kritische Perkolkationskonzentration.

Der zeitaufgelöste Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität der Füllstoffsysteme wird mit einer rheoelektrischen Messapparatur in der ruhenden Schmelze und während definierter Scherdeformation untersucht. Es wird gezeigt, dass sich die Zeitabhängigkeit der elektrischen und rheologischen Eigenschaften der Füllstoffsysteme mit dem Agglomerationsmodell erklären lassen. Während kontinuierlicher Scherung und in der ruhenden Schmelze stellen sich stationäre Werte der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität ein. Diese werden verwendet um die verschiedenen Füllstoffsysteme untereinander zu vergleichen und theoretische Vorhersagen zu den Eigenschaften von kombinierten Füllstoffsystemen zu validieren. Speziell bei GNP-Kompositen wurde durch Modifizierung des Messaufbaus eine Anisotropie der Leitfähigkeit festgestellt, die auf eine Orientierung der Plättchen im Präparationsprozess zurückzuführen ist. Diese wurde mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bestätigt.

Abstract

In this study the electrical and rheological properties of carbon based filler networks in a polymer matrix were investigated. As fillers carbon allotropes with different geometries were used: spherical carbon black (CB), rod-shaped carbon nanotubes (CNT) and disks-shaped graphene nanoplatelets (GNP) and combinations thereof. The morphology of the filler network, which is formed dependent on the thermal and rheological history, was analysed by transmission and scanning electron microscopy. The complex conductivity of the composites was measured by dielectric spectroscopy. It is shown, that the dependence of the conductivity on the filler concentration can be explained by the percolation theory and that the different filler geometries have an influence on the percolation concentration.

By the use of a rheoelectrical method the time dependent electrical conductivity and viscosity were measured in the quiescent polymer melt and during steady shear deformation. It is shown, that the time dependence of the electrical properties of the filler systems can be explained by the agglomeration model. During steady shear and in the quiescent melt stationary values of the conductivity and viscosity were achieved. Their values were used to compare the different filler systems und to validate theoretical predictions. Trough modification of the rheoelectrical method an anisotropic conductivity of GNP composites was found. It could be related to the orientation of the filler particles through the preparation process. This was verified by small angle x-ray scattering.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen	4
2.1	<i>Elektrische Leitfähigkeit von Kompositen</i>	4
2.1.1	Vorbemerkungen	4
2.1.2	Perkolationstheorie von Füllstoffsystemen	4
2.1.3	Elektrische Leitfähigkeit in der Perkolationstheorie	7
2.1.4	Komplexe elektrische Leitfähigkeit in der Perkolationstheorie	9
2.1.5	Einfluss der Füllstoffgeometrie	11
2.1.6	Dynamische Perkolation	13
2.1.7	Agglomerationsmodell	16
2.1.8	Elektrische Mischungsregeln	18
2.1.9	Gemischte Systeme mit zwei leitfähigen Füllstoffen	19
2.2	<i>Rheologisches Verhalten von gefüllten Polymerschmelzen</i>	22
2.2.1	Einführung	22
2.2.2	Rheologische dynamische Perkolation	24
3	Experimentelles und Methoden	26
3.1	<i>Messmethoden</i>	26
3.1.1	Elektrische Leitfähigkeitsspektroskopie	26
3.1.2	Dynamisch-mechanisch thermische Analyse	27
3.1.3	Kombinierte rheologische und elektrische Messung	29
3.1.3.1	<i>Aufbau der Messapparatur</i>	29
3.1.3.2	<i>Messprogramm zur Bestimmung der scherabhängigen Leitfähigkeit</i>	32
3.1.4	Bildgebende Verfahren, Elektronenmikroskopie	33
3.1.5	Ergänzende Messverfahren (DSC , GPC, SAXS)	33
3.2	<i>Materialsysteme, Präparation und Charakterisierung</i>	35
3.2.1	Matrixpolymer: Polycarbonat	35
3.2.2	Füllstoffe und deren Eigenschaften	36
3.2.2.1	<i>Kohlenstoffnanoröhrchen, Carbon Nanotubes (CNT)</i>	36
3.2.2.2	<i>Leitruß, Carbon Black (CB)</i>	37
3.2.2.3	<i>Graphennanoplättchen (GNP)</i>	39
3.2.2.4	<i>Anorganische Füllstoffe: Glaskugeln (GK), Glasfasern (GF)</i>	40
3.2.3	Herstellung der Proben: Schmelzemischen, Heißpressen und Probenübersicht	41
4	Ergebnisse und Diskussion	44
4.1	<i>Charakterisierung von Polycarbonat (PC)</i>	44
4.2	<i>Füllstoffnetzwerke aus einem Füllstoff</i>	48
4.2.1	Strukturelle Untersuchungen	48

4.2.2	Komplexe elektrische Leitfähigkeit der Komposite im Festkörper	53
4.2.2.1	<i>CNT-Komposite</i>	53
4.2.2.2	<i>Ruß-Komposite</i>	54
4.2.2.3	<i>GNP-Komposite</i>	57
4.2.2.4	<i>Vergleich der Kohlenstoffallotrope</i>	58
4.2.3	Rheoelektrische Experimente in der Schmelze	63
4.2.3.1	<i>CNT-Komposite</i>	63
4.2.3.2	<i>Ruß-Komposite</i>	67
4.2.3.3	<i>GNP-Komposite und anisotrope Eigenschaften</i>	70
4.2.3.4	<i>Scherratenabhängige elektrische Leitfähigkeit und Viskosität</i>	77
4.2.4	Vergleich der Kohlenstoffallotrope mithilfe des Agglomerationsmodells	81
4.3	Füllstoffnetzwerke aus zwei Füllstoffen	90
4.3.1	Strukturelle Eigenschaften	90
4.3.2	Komplexe elektrische Leitfähigkeit der Komposite im Festkörper	94
4.3.2.1	<i>CNT/Ruß-Komposite</i>	94
4.3.2.2	<i>GNP/Ruß-Komposite</i>	96
4.3.2.3	<i>Komposite mit anorganischen Füllstoffen und CNT oder Ruß</i>	97
4.3.3	Rheoelektrische Experimente in der Schmelze	100
4.3.3.1	<i>CNT/Ruß-Komposite</i>	100
4.3.3.2	<i>Variation des Verhältnisses von CNT zu Ruß</i>	103
4.3.3.3	<i>Kombinierte Systeme mit CNT und Glaskugeln</i>	106
4.3.3.4	<i>Anisotrope Leitfähigkeit von Graphennanoplättchen mit Ruß</i>	108
4.4	Vergleichende Datenanalyse von CNT/Ruß-Kompositen	110
4.4.1	Kinetische Analyse mit dem Agglomerationsmodell	110
4.4.2	Vergleich der Compositeigenschaften bei stationären Zuständen	113
4.4.3	Anwendung von Mischungsregeln	116
5	Zusammenfassung	119
I.	Anhang	133

1 Einführung

Elektrisch leitfähig ausgerüstete Kunststoffkomposite haben viele Anwendungen, beispielsweise als Antistatikmaterialien, für die elektro-magnetische Abschirmung oder auch als Elektroden. Die verwendeten Matrixpolymere sind im Regelfall elektrisch isolierend. Für ein elektrisch leitfähiges Komposit müssen leitfähige Füllstoffe hinzugemischt werden. Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Eigenschaften von kohlenstoffbasierten elektrisch leitfähigen Nanofüllstoffen in einer nicht leitfähigen Polymermatrix. Diese Füllstoffe sind Leitruße, Kohlenstoffnanoröhrchen und Graphennanoplättchen sowie deren Kombinationen. Das Ziel ist es, den Einfluss der Nanostruktur der Füllstoffe auf das entstehende Füllstoffnetzwerk und die resultierenden Eigenschaften zu verstehen.

Zum Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit solcher Komposite ist es wichtig die Ausbildung der elektrischen Kontakte zwischen den leitfähigen Füllstoffpartikeln und die Anordnung im Matrixpolymer zu untersuchen. Wird über die gesamte Probe ein leitfähiger Pfad aus Füllstoffen ausgebildet, so erfolgt der Übergang vom isolierenden in den leitfähigen Zustand des Komposits. Dieser Übergang findet zumeist in einem engen Bereich der Füllstoffkonzentration statt. Die Ausbildung solcher Füllstoffnetzwerke wird durch die Perkolationstheorie beschrieben. Diese Theorie geht von der grundlegenden Annahme aus, dass zwischen den leitfähigen Füllstoffpartikeln keine Wechselwirkungen stattfinden und dass diese statistisch verteilt in der Matrix vorliegen. Diese Annahmen sind jedoch für viele nanoskalige Füllstoffsysteme nicht zutreffend. Der Perkulationsübergang ist in solchen Systemen nicht nur von der Konzentration, sondern zusätzlich von der Anordnung der Füllstoffpartikel abhängig. Diese Anordnung wird erstmalig während des Dispergierprozesses, z. B. durch Schmelzemischen, bestimmt. Sie ist jedoch nicht zeitlich konstant. Wenn sich die Füllstoffpartikel durch Diffusion in der polymeren Schmelze bewegen können, lagern sie sich durch attraktive Wechselwirkungen aneinander an und agglomerieren. In diesem Fall ändert sich die Struktur des Füllstoffnetzwerks. Während dieses Agglomerationsprozesses kann es zum Aufbau eines leitfähigen Netzwerks kommen, obwohl die Füllstoffkonzentration konstant bleibt. Dieser Prozess der dynamischen Perkolation und die zugrundeliegende Dynamik sind noch nicht vollständig verstanden. Im Besonderen ist ungeklärt, wie sich verschiedene Füllstoffstrukturen auf diesen Prozess der Netzwerkbildung auswirken.

Als Füllstoffe werden in dieser Arbeit drei elektrische leitfähige Kohlenstoffallotrope eingesetzt, die sich in ihren geometrischen Strukturen stark unterscheiden. Der verwendete Ruß (engl. carbon black, CB) besteht typischerweise aus nahezu kugelförmigen Partikeln von 50 nm Durchmesser. Die Ausdehnung liegt in allen drei Dimensionen im Nanometerbereich. Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. carbon nanotubes, CNT) gleichen der Form eines Zylinders, mit einem Radius im Bereich von wenigen Nanometern und einer Länge, die im Mikrometerbereich liegt. Als dritter Füllstoff werden Graphennanoplättchen (engl. graphene nanoplatelets, GNP) untersucht, deren Struktur einem Plättchen ähnelt. Die Dicke liegt dabei im Bereich von wenigen Nanometern, während die laterale Ausdehnung der Plättchen im Mikrometerbereich liegt. In **Abbildung 1.1** sind die drei Füllstoffe, die

Anzahl der Dimensionen im Nanometerbereich (Nanodimension), eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Füllstoffs und die Dimension des Ladungstransports dargestellt.

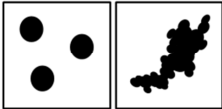
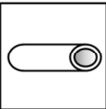
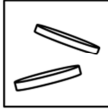
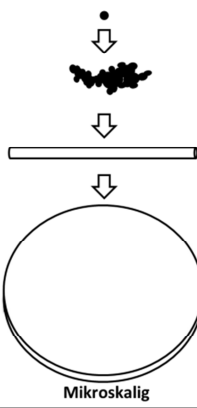
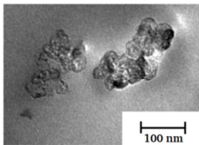
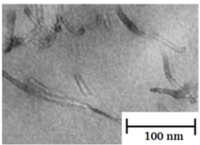
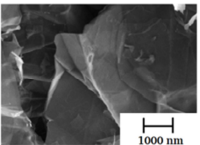
Geometrie	Kugel und Fraktal	Zylinder	Plättchen	Nanoskalig
				
Kohlenstoffallotrop	Leitruß, Carbon Black	Kohlenstoffnanoröhrchen	Graphennanoplättchen	
				
Nanodimension	3	2	1	
Leitungsdimension	0	1	2	

Abbildung 1.1 Struktur, geometrische Form und Größenvergleich (rechts) der untersuchten Kohlenstoffallotrope und die Anzahl der Dimensionen im Nanometerbereich (Nanodimension) sowie der Dimension des Ladungstransports.

Um die Struktur des Füllstoffnetzwerks gezielt zu beeinflussen, werden auf Schmelzen der Nanokomposite definierte Scherdeformationen ausgeübt. Vervollständigt wird dies durch Untersuchungen zur Füllstoffagglomeration an der ruhenden Schmelze. Letzteres ermöglicht Aussagen zur diffusionskontrollierten Agglomeration der Nanofüllstoffe. Hierzu werden kombinierte elektrische und rheologische Experimente an der Schmelze durchgeführt. Ergänzt werden diese Messungen durch Leitfähigkeitsspektroskopie an erstarrten Proben und morphologische Untersuchungen durch Elektronenmikroskopie.

Eine in den letzten Jahren verstärkt diskutierte Fragestellung ist die Ausbildung von Füllstoffnetzwerken mit mehreren unterschiedlichen kohlenstoffbasierten Füllstoffen^[1-12]. Dabei ist noch nicht vollständig geklärt, ob die verschiedenen Füllstoffe ein gemeinsames elektrisches leitfähiges Netzwerk ausbilden und welchen Einfluss die unterschiedlichen Füllstoffgeometrien auf den Ausbildungsprozess des kombinierten Netzwerks und die Eigenschaften des Komposits haben. Mittels eines theoretischen Modells kann die Perkolkationskonzentration des kombinierten Systems, anhand der beiden Komposite mit jeweils nur einem der Füllstoffe, vorhergesagt werden^[1]. Zum Verständnis von solchen kombinierten Füllstoffsystemen werden sowohl die einzelnen Füllstoffsysteme, als auch Füllstoffsysteme mit zwei verschiedenen Füllstoffen untersucht und die theoretischen Vorhersagen experimentell überprüft.

Die vorgelegte Arbeit hat folgenden Aufbau. Nach dieser Einführung werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen von Füllstoffnetzwerken vorgestellt. Dazu werden die Perkolationstheorie und das Agglomerationsmodell erläutert, sowie Mischungsregeln für elektrische und mechanische Eigenschaften dargestellt. Kapitel 3 befasst sich mit den experimentellen Methoden, deren Konzepte und den Materialien. Es wird die rheoelektrische Messmethode vorgestellt und das dreiteilige

Messprogramm für die systematische Untersuchung der Füllstoffsysteme erläutert. Zudem wird die Modifizierung des rheoelektrischen Messaufbaus für anisotrope Leitfähigkeitsmessungen dargestellt. Am Ende des Kapitels werden die verwendeten Materialien und die Methoden zur Herstellung der Komposite beschrieben, sowie eine Übersicht über alle hergestellten Komposite gegeben.

Die Ergebnisse der Messungen sind im Kapitel 4 dargestellt und diskutiert. Dazu wird vorerst die Polymermatrix getrennt untersucht. Der Abschnitt 4.2 beschäftigt sich mit Füllstoffnetzwerken aus einem Füllstoff. Es werden die Eigenschaften der Komposite nach der Herstellung im Festkörper untersucht und charakteristische Größen der Kohlenstoffallotrope ermittelt. Durch die rheoelektrischen Experimente in der Schmelze werden die zeitabhängigen elektrischen Eigenschaften bestimmt und für den Vergleich mit den kombinierten Systemen mit dem Agglomerationsmodell analysiert. Der Abschnitt 4.3 stellt die Untersuchungen an Füllstoffnetzwerken mit zwei Füllstoffen dar. Schwerpunktmäßig wurden Komposite mit der Kombination aus CNT und Rußen untersucht. Die Ergebnisse werden dann im Abschnitt 4.4 zusammengeführt und analysiert. Hierbei werden die verschiedenen Modelle hinsichtlich ihrer Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen bewertet. In Kapitel 5 werden abschließend die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

2 Grundlagen

2.1 Elektrische Leitfähigkeit von Kompositen

2.1.1 Vorbemerkungen

Eine etablierte Methode zur Erzeugung leitfähiger Polymerkomposite ist die Beimischung elektrisch leitfähiger Füllstoffe zu einem isolierenden Polymer. Der Füllstoff liegt nach der Herstellung meist als kompaktes agglomeriertes Ausgangsmaterial vor. Für die Verteilung der Füllstoffe in der Polymermatrix müssen diese Füllstoffagglomerate aufgebrochen werden. Der Prozess der Verteilung (Distribution) und Vereinzelung (Dispersion) der Füllstoffe im Polymer hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften^[13]. Für die Interpretation dieser Eigenschaften, insbesondere bei nanoskaligen Füllstoffsystemen, ist es daher essentiell, die Bildung des elektrischen Leitungsnetzwerkes durch die Füllstoffe im Polymer zu verstehen. Die Erklärung des Verlaufs der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration wird in Abschnitt 2.1.2 durch die Perkolationstheorie gegeben. Die Bewegung der Ladungsträger im Leitungsnetzwerk unter Einfluss eines elektrischen Feldes ist in Abschnitt 2.1.3 dargestellt.

In der klassischen Perkolationstheorie existieren zwischen den Füllstoffen keine Wechselwirkungen. Nach der Dispergierung sind die Füllstoffsysteme oft fernab vom thermo-dynamischen Gleichgewicht. In der ruhenden polymeren Schmelze können sich die Füllstoffe bewegen und unterliegen aufgrund ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen einer Dynamik, die mit der Zeit zur Ausbildung eines Leitungsnetzwerkes führen kann. Diese dynamische Perkolation hat einen Einfluss auf die elektrischen und rheologischen Eigenschaften des Komposits. Abschnitt 2.1.6 stellt die diffusionskontrollierte Dynamik der wechselwirkenden Füllstoffe in Abhängigkeit ihrer Geometrie dar. Eine Beschreibung des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit durch die Wechselwirkungen wird in Abschnitt 2.1.7 mit dem Agglomerationsmodell eingeführt.

Aufgrund der Dynamik wechselwirkender Füllstoffsysteme ist es für den Vergleich der Eigenschaften verschiedener Füllstoffsysteme wichtig, stationäre Zustände zu finden, bei denen die Eigenschaften unter definierten Bedingungen zeitlich konstant sind. Diese können verwendet werden, um die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von mehrkomponentigen Füllstoffsystemen zu vergleichen und vorherzusagen. Die theoretischen Grundlagen von mehrkomponentigen Füllstoffsystemen und den Mischungsregeln zur Vorhersage der elektrischen Eigenschaften sind in Abschnitt 2.1.8 und Abschnitt 2.1.9 dargestellt.

2.1.2 Perkolationstheorie von Füllstoffsystemen

Ein grundlegendes Konzept für die Beschreibung von Füllstoffnetzwerken basiert auf der Perkolationstheorie. Darin wird die Ausbildung eines Netzwerkes von besetzten Gitterpunkten auf einem unendlich ausgedehnten Gitter beschrieben. Die Theorie geht auf FLORY und STOCKMAYER zurück, die damit ursprünglich die Bildung eines Gels bei der Polymerisation auf dem zugehörigen BETHE-GITTER beschrieben^[14, 15]. Wird eine kritische Anzahl von Vernetzungspunkten im BETHE-Gitter

überschritten, so führt dies zu einer Veränderung der makroskopischen Eigenschaften. Im Falle der Gelbildung steigt die Viskosität um viele Größenordnungen an. Die Perkolationstheorie ermöglicht die Beschreibung vieler solcher kritischen Phänomene, wie beispielsweise die Ausbreitung eines Ölbrandes oder das Wachstum von Populationen^[16].

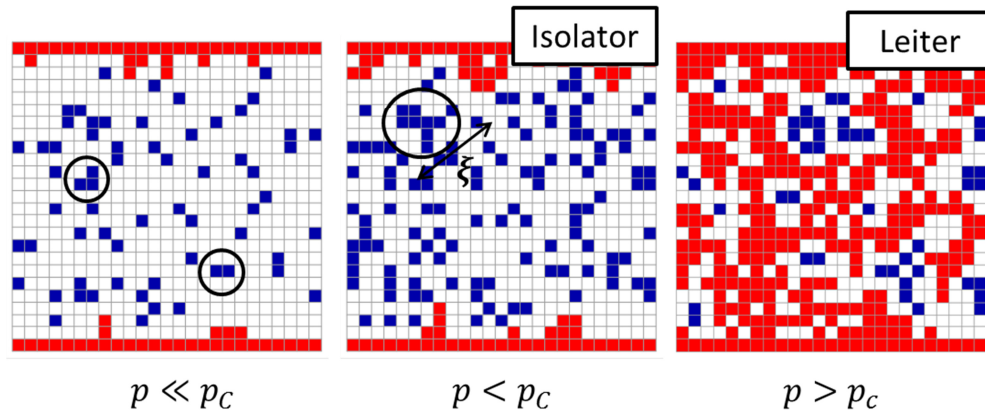


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung des Perkulationsübergangs auf einem 2-Dimensionalen Gitter. Die roten Punkte stellen die Cluster dar, die mit den beiden Rändern verbunden sind.

In der Perkolationstheorie gilt die grundlegende Annahme, dass die Gitterpunkte zufällig besetzt sind. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der besetzten Gitterpunkte ist p und die der unbesetzten ist $q = 1 - p$. Man unterscheidet zwischen Knotenperkolation (engl. bond-percolation), bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit die Verbindung zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten beschreibt und Kantenperkolation (engl. site-percolation), bei der die Verbindung zweier benachbarter Teilchen an der gemeinsamen Kante betrachtet wird. Das Konzept der Perkolationstheorie lässt sich verwenden, um die elektrischen Eigenschaften von leitfähigen Füllstoffen in einer isolierenden Polymermatrix zu beschreiben. Das Gitter ist in diesem Fall die umgebende Polymermatrix. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Gitterpunkt wird durch die Füllstoffkonzentration ersetzt. Ist nur eine geringe Anzahl an Gitterpunkten besetzt, so befinden sich viele einzelne isolierte Punkte im Gitter und das Material ist ein Isolator. Steigt die Anzahl der besetzten Gitterpunkte an, so werden mehrere benachbarte Gitterpunkte besetzt, die zu einem Cluster zusammengefasst werden. Innerhalb des Clusters ist ein lokaler Transport von elektrischen Ladungen zwischen den Gitterpunkten möglich. Steigt die Konzentration weiter an, verbinden sich mehrere dieser Cluster zu einem Perkulationscluster, der das gesamte Gitter durchzieht. Er stellt eine Verbindung zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten des Gitters her, der makroskopische Ladungstransport wird ermöglicht und das Material ist nun ein Leiter. Die Besetzungszahl bei der dieser Übergang stattfindet, ist die kritische Perkulationsgrenze p_c . Eine schematische Darstellung dieses Isolator-Leitungs-Übergangs ist in **Abbildung 2.1** für ein 2-Dimensionales Gitter dargestellt.

Der Perkulationsübergang ist ein rein geometrischer Übergang. Das Wachstum der Cluster bei ansteigender Füllstoffkonzentration wird durch die Korrelationslänge ξ beschrieben. Diese gibt den mittleren Abstand zweier Punkte in einem Cluster an^[17].

Bei der Ausbildung des Perkulationsclusters divergiert die Korrelationslänge mit einem Skalengesetz^[17]:

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}. \quad (2.1)$$

Skalengesetze sind typisch für das Verhalten bei Phasenübergängen. In der Theorie der Phasenübergänge ist dem Übergang ein Ordnungsparameter zugeordnet, der oberhalb der kritischen Größe (p_c) von Null verschieden ist und unterhalb verschwindet. Der Ordnungsparameter ist hier die Wahrscheinlichkeit P_∞ , dass ein Cluster dem Perkulationscluster angehört. Da unterhalb der kritischen Füllstoffkonzentration kein Perkulationscluster existiert, ist die Wahrscheinlichkeit null. Für $p > p_c$ steigt die Wahrscheinlichkeit mit einem Potenzgesetz an^[18]:

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta. \quad (2.2)$$

Die beiden Exponenten ν und β sind nur von der Dimension des Systems abhängig und beschreiben das kritische Verhalten des Systems bei der Perkulation unabhängig vom gewählten Gitter. Für ein zweidimensionales Gitter können die Exponenten analytisch berechnet werden, für höhere Dimensionen nur über numerische Simulationen. **Tabelle 1** stellt die Werte für ein 2-D und 3-D Gitter dar.

Tabelle 1 Werte für die kritischen Exponenten in der Perkulationstheorie^[19].

Dimension	2D	3D
Exponent der Korrelationslänge ν	4/3	0,88
Exponent des Ordnungsparameters β	5/36	0,41

Die Perkulationstheorie wurde historisch zuerst auf Polymer-Komposite angewendet, um die Perkulationskonzentration unter Verwendung eines geeigneten Gitters vorherzusagen. Erste grundlegende theoretische Arbeiten zum Zusammenhang zwischen der Perkulationsgrenze und dem verwendeten Gitter wurden von SCHER und ZALLEN (1970) durchgeführt^[20]. Sie konnten durch die Simulationen von verschiedenen Gittern Perkulationsgrenzen bestimmen, die jeweils über die Skalierung mit der maximale Packungsdichte (z.B. hexagonal dichteste Kugelpackung, hcp) zu einer universellen kritischen Perkulationsdichte von 0,154 führten. Dieses Kriterium war lange Zeit die Basis für die Bewertung von elektrischen Perkulationskonzentrationen von Kompositen. In vielen Veröffentlichungen wurden große Abweichungen zu den experimentellen Werten festgestellt. Spätere Arbeiten von BALBERG und BINNENBAUM (1987) zeigten, dass das Kriterium bei Kompositen nur angewendet werden kann, wenn die Füllstoffe auf festen vorgegeben Gitterpositionen positioniert sind^[21]. Die polymere Matrix stellt jedoch kein festes Gitter dar, sondern ermöglicht eine kontinuierliche und freie Positionierung der Partikel. Die Perkulationsgrenze kann im kontinuierlichen Fall mittels Monte-Carlo-Simulationen bestimmt werden^[22].

2.1.3 Elektrische Leitfähigkeit in der Perkolationstheorie

Aus der Perkolationstheorie folgt für Komposite ein geometrischer Übergang vom Isolator zum Leiter. Für die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit durch das entstehende Leitungsnetzwerk muss ein zusätzliches Modell eingeführt werden, das die Beweglichkeit der Ladungsträger im Netzwerk berücksichtigt. Für Füllstoffnetzwerke sind das *Ladungsträgerdiffusionsmodell* (oder Gittergasdiffusionsmodell, engl. anomalous diffusion model) und das Modell des *zufälligen Widerstandsnetzwerks* (engl. random resistor model) bekannt. Im Fall von elektrischen Wechselfeldern wird das zufällige Widerstandsmodell zum *Widerstands-Kapazitätsmodell* (oder RC-Modell, engl. resistor capacitor model) erweitert. Diese Modelle sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

Der Zusammenhang der elektrischen Leitfähigkeit σ mit Besetzungswahrscheinlichkeiten oberhalb der Perkulationsgrenze ist in allen Modellen gleich und wurde erstmals von DE GENNES (1976) formuliert^[23]:

$$\sigma \sim (p - p_c)^\mu, \quad p > p_c. \quad (2.3)$$

Es beschreibt den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit oberhalb der Perkulationsgrenze mit der Besetzungswahrscheinlichkeit und dem Exponenten μ . Das Skalengesetz beschrieb zudem die Ergebnisse erster Experimente von LAST und THOULES (1971)^[24]. Für Besetzungswahrscheinlichkeiten unterhalb der Perkulationsgrenze beschreibt ein Skalengesetz den Verlauf der Leitfähigkeit, welches sich im Exponenten s unterscheidet^[19]:

$$\sigma \sim (p_c - p)^{-s}, \quad p < p_c. \quad (2.4)$$

Es lassen sich zwei anschauliche Fälle für die beiden Skalengesetze konstruieren. Im ersten Fall wird jeder Gitterpunkt zufällig entweder mit einem endlich leitfähigen Punkt oder einem isolierenden Punkt ($\sigma = 0$) besetzt. Hier ist die Leitfähigkeit bis zur kritischen Besetzungswahrscheinlichkeit Null und steigt dann an. Der zweite Fall betrachtet die Besetzung des Gitters mit Supraleitern ($\sigma = \infty$) oder einem endlich leitfähigen Punkt. Die Anzahl der endlichen Leiter, die im Netzwerk von den Ladungsträgern durchlaufen werden, führen bei steigender Besetzungsanzahl zur Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. In Kompositen ist jedoch die Polymermatrix kein idealer Isolator und der Füllstoff hat ebenfalls eine endliche Leitfähigkeit. Zur Beschreibung des kontinuierlichen Übergangs zwischen schwach leitfähiger Polymermatrix und höher leitfähigem Füllstoff in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration existieren mehrere Gleichungen, beispielsweise aus der effektiven Medium Theorie (siehe Abschnitt 2.1.7, Gleichung 2.29) oder die modifizierte FOURNIER-Gleichung^[25]:

$$\log \sigma = \log \sigma_M + (\log \sigma_F - \log \sigma_M) \left(\frac{f(p) - f(0)}{f(1) - f(0)} \right) \text{ mit } f(p) = \frac{1}{\exp(b(p - p_c))}. \quad (2.5)$$

Dabei ist σ_M die Leitfähigkeit der Polymermatrix, $\sigma_F > \sigma_M$ die Leitfähigkeit des Füllstoffs und b ist ein empirischer Parameter, der ein Maß für die Änderung der Leitfähigkeit am Perkulationsübergang ist.

Die theoretische Beschreibung des Skalenverhaltens der elektrischen Leitfähigkeit und die Beschreibung des Ladungstransports durch eine inhomogene Struktur von Clustern stellt die größte Herausforderung in den vorhandenen Modellen dar. Im *Ladungsträgerdiffusionsmodell* wird die Dynamik von elektrischen Ladungsträgern als ein zufälliger Weg (engl. random walk) durch die Cluster aus leitfähigen Füllstoffen beschrieben. In der ursprünglichen Vorstellung von DE GENNES beschrieb er das Wandern von Ameisen entlang der Gitterstrukturen. Wie in einem Labyrinth werden die Ladungsträger bei der Bewegung durch die fraktalen Cluster aufgrund von Verschlaufungen oder Sackgassen verlangsamt. Die zurückgelegte mittlere quadratische Wegstrecke $\langle r^2(t) \rangle$ eines Ladungsträgers ist dabei proportional zur elektrischen Leitfähigkeit^[23]:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim \sigma t, \quad t \rightarrow \infty. \quad (2.6)$$

Die Leitfähigkeit ist proportional zur Diffusionskonstante D der Ladungsträger^[23]:

$$\sigma \sim D \sim (p - p_c)^\mu \quad (2.7)$$

Diese Gleichungen 2.6 und 2.7 spiegeln die Aussagen der EINSTEINSCHEN Diffusion wieder, in denen die Diffusion der Ladungsträger proportional zur Mobilität der Ladungsträger ist.

Bei der Diffusion der Ladungsträger ist zu unterscheiden, ob die Bewegung innerhalb des unendlich ausgedehnten Clusters ($\sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = R_D \gg \xi$) stattfindet oder innerhalb eines fraktalen Clusters ($\sqrt{\langle r^2(t) \rangle} \ll \xi$)^[17]:

$$\langle r^2(t) \rangle = Dt, \quad R_D \gg \xi \quad (2.8)$$

$$\sqrt{\langle r^2(t) \rangle} \sim t^k, \quad R_D \ll \xi \quad (2.9)$$

Im ersten Fall (Gleichung 2.8) diffundieren die Ladungsträger wie in einem homogenen Cluster. Im zweiten Fall ist die Diffusion von der fraktalen Dimension d_f des Cluster abhängig, die aufgrund der enthaltenen unbesetzten Gitterpunkte kleiner als die Dimension des Gitters ist. Die fraktale Dimension hängt mit den universellen kritischen Exponenten zusammen^[17]:

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu} \quad (2.10)$$

Innerhalb der fraktalen Strukturen ist die Diffusion aufgrund von offenen Enden und Verschlaufungen verlangsamt. Der „anomalous diffusion“ Exponent k , der die Diffusion in solchen fraktalen Strukturen charakterisiert, enthält die universellen kritischen Exponenten^[17]:

$$k = \frac{\nu - \frac{\beta}{2}}{2\nu + \mu - \beta} \quad (2.11)$$

Für zwei Dimensionen beträgt k etwa 0,33 und in drei Dimensionen 0,2^[19].

Ein alternatives Modell für die Beschreibung der Leitfähigkeit ist das *zufällige Widerstandsmodell* (engl. random resistor model, series prediction model). In diesem Modell wird ein Netzwerk aus einer endlichen Anzahl an Widerständen konstruiert. Dafür werden die zufällig besetzten Gitterpunkte durch kleine Widerstände R_A oder durch große Widerstände $R_B \gg R_A$ ersetzt. Die Berechnung der Leitfähigkeit für das gesamte Netzwerk ist oft problematisch. Eine Vereinfachung kann durch die KIRCHHOFFSCHEN Regeln vorgenommen werden. Die elektrische Leitfähigkeit des gesamten Widerstandnetzwerkes wird dann durch Simulation ermittelt^[26, 27]. Die Simulation der beiden anschaulichen Fälle des Supraleiters ($\sigma_B = \infty, \sigma_A = \text{endlich}$) und des Isolators ($\sigma_B = \text{endlich}, \sigma_A = 0$) führen in der Nähe der Perkolationsschwelle zu den beiden Skalengesetzen (Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4).

Die Exponenten s und μ unterscheiden sich für das Ladungsträgerdiffusionsmodell und das zufälligen Widerstandsmodell. Für beide Modelle sind die Exponenten in der **Tabelle 2** dargestellt.

Tabelle 2 Werte für die kritischen Exponenten (Gleichungen 2.3 und 2.4) in der Perkolationstheorie (bond-percolation)^[19, 26-28]

Model	Anomalous diffusion model		Random resistor model	
Dimension	2D	3D	2D	3D
Exponent s	$1,310 \pm 0,001$	$0,74 \pm 0,05$	1,1	$0,7 \pm 0,05$
Exponent μ	$1,310 \pm 0,001$	$1,99 \pm 0,01$	$1,1 \pm 0,05$	$1,7 \pm 0,05$

2.1.4 Komplexe elektrische Leitfähigkeit in der Perkolationstheorie

Im vorherigen Abschnitt wurden das *Ladungsträgerdiffusionsmodell* und das *zufällige Widerstandsmodell* dargestellt. Beide Modelle beschreiben dabei den Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit mit der Besetzungswahrscheinlichkeit. Im Fall eines elektrischen Wechselfeldes ist die elektrische Leitfähigkeit eine komplexe Größe:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega). \quad (2.12)$$

Ein Ladungsträger, der sich in einem fraktalen Cluster bewegt oder diffundiert, benötigt die Korrelationszeit τ_ξ um einen Cluster mit der Korrelationslänge ξ zu durchqueren. Diese Korrelationszeit ist mit einer charakteristischen Frequenz des elektrischen Wechselfeldes verbunden $\omega_\xi \propto 1/\tau_\xi$ ^[29]. Die Struktur der Cluster und des elektrischen Netzwerkes können daher über die dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ in Abhängigkeit der Frequenz untersucht werden:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (2.13)$$

Die fraktale Struktur der Cluster führt zu einem Skalenverhalten des Realteils der statischen dielektrischen Funktion ($\varepsilon'_s = \varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$) in der Nähe der Perkolkationskonzentration^[30]:

$$\varepsilon'_s \sim \varepsilon_M |p - p_c|^{-s}. \quad (2.14)$$

Dabei ist ε_M die dielektrische Konstante der Polymermatrix. Analog zur Beschreibung des Füllstoffnetzwerkes im zufälligen Widerstandsmodell, werden die elektrischen Eigenschaften hier über die Simulation eines Äquivalenzschaltbilds bestimmt. Im zufälligen *Widerstands-Kapazitätsmodell* wird jedoch der Kontakt zwischen den Füllstoffpartikeln berücksichtigt. Dieser Kontakt wird durch zusätzliche Kondensatorelemente im Netzwerk hinzugefügt. Dies ist begründet mit den Eigenschaften des Komposits, bei dem die polymere Matrix ein dielektrisches Medium ist. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen polymerer Matrix und dem Füllstoffpartikeln lagern sich in Kompositen zwischen den elektrisch leitfähigen Partikeln polymere Ketten an, wie in **Abbildung 2.2** dargestellt. Die polymeren Ketten sind in ihrer Beweglichkeit stark gehemmt^[31-33]. Die Zwischenschicht hat in Kompositen eine Dicke im Bereich weniger Nanometer und muss für einen Ladungstransport zwischen den Partikeln überwunden werden^[34]. Für eine elektronische Leitung müssen die Elektronen daher durch diese Zwischenschicht tunneln.

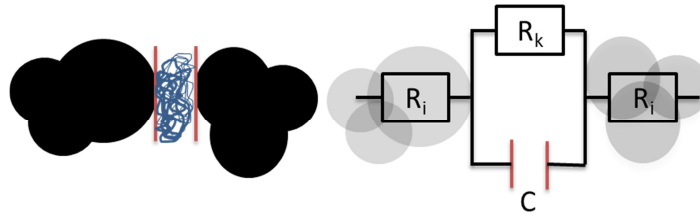


Abbildung 2.2 Zwei Rußpartikel mit eingeschlossenem Polymer und ein Äquivalenzschaltbild mit einem RC-Glied

Der Tunnelstrom, der zwischen zwei benachbarten Partikeln durch eine solche Barriere, fließt hängt von der Potentialbarriere ψ und dem Abstand s_A der Partikel ab^[35, 36]:

$$I_T = \frac{3\sqrt{2m_e\psi}}{2s} \left(\frac{e}{h}\right)^2 U \exp\left(-\frac{4\pi s_A}{h} \sqrt{2m_e\psi}\right) \quad (2.15)$$

Dabei ergibt sich die Potentialbarriere ψ aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Partikel- und Matrixmaterial, U ist die angelegte Spannung, m_e und e sind die Elektronenmasse sowie die Elektronenladung und h die Plancksche Konstante. Die Austrittsarbeit des verwendeten Polymers Polycarbonat beträgt $4,26 \pm 0,13$ eV^[37]. Zusätzlich zu diesem Tunnelmechanismus laden sich die Kontaktstellen zwischen den Füllstoffpartikeln und der Polymermatrix auf. Dies führt zu einer großen Anzahl an Mikrokondensatoren. Die Kombination der Tunnelwiderstände (R_k) und der Kondensatoren (C) führen an jeder Kontaktstelle zu einem RC-Glied. Für die Simulation eines Komposits lässt sich somit aus einer großen Anzahl RC-Glieder ein Leitungsnetzwerk generieren, dass die dielektrischen Eigenschaften des Füllstoffnetzwerkes beschreibt.

Weiterhin wurde für viele Systeme von BARTON, NAKAJIMA und NAMIKAWA (BNN) eine Beziehung zwischen der komplexen elektrischen Leitfähigkeit und der Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit der kritischen Frequenz ω_ξ (Crossover-Frequenz) gefunden^[38-40]:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma'(w) = \sigma'(0) = p \Delta \varepsilon \varepsilon_0 \omega_\xi \rightarrow \sigma'(0) \sim \omega_\xi \quad (2.16)$$

In dieser *BNN-Beziehung* ist p eine dimensionslose Konstante und $\Delta \varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ die Relaxationsstärke. Für Frequenzen $\omega \ll \omega_\xi$ wird für Materialien ein frequenzunabhängiger Plateauwert des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit gefunden, der analog zur Gleichstromleitfähigkeit, von der Temperatur oder der Konzentration des Füllstoffs abhängt^[29]. Basierend auf der BNN-Beziehung fand JONSCHER eine Erweiterung der Gleichung, die den Realteil der elektrischen Leitfähigkeit beschreibt und über die die extrapolierte Gleichstromleitfähigkeit σ_0 direkt ermittelt werden kann^[41, 42]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A \omega^b \quad (2.17)$$

In der Gleichung ist A eine Konstante und b der Exponent, der den Anstieg des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit über der kritischen Frequenz wiedergibt. Für die Gleichungen 2.16 und 2.17 existiert jedoch bisher keine zugrundeliegende Theorie.

2.1.5 Einfluss der Füllstoffgeometrie

In der Perkolationstheorie wird die Geometrie des Füllstoffs nicht berücksichtigt. Die Größe der Füllstoffpartikel kann beispielsweise durch eine geeignete Wahl des Gitters einbezogen werden. Bei der theoretischen Beschreibung auf einem unendlich ausgedehnten Gitter ist jedoch aufgrund der Skalierung das Größenverhältnis von Gittern und Punkten nicht relevant. Dies ist für reale Systeme nicht gültig, da die untersuchte Probe eine endliche Größe aufweist. Der Unterschied von Nanofüllstoffen gegenüber Füllstoffen im Mikrometerbereich ist in **Abbildung 2.3** am Beispiel eines Systems mit kugelförmigen Füllstoffpartikeln mit unterschiedlichen Radien r demonstriert.

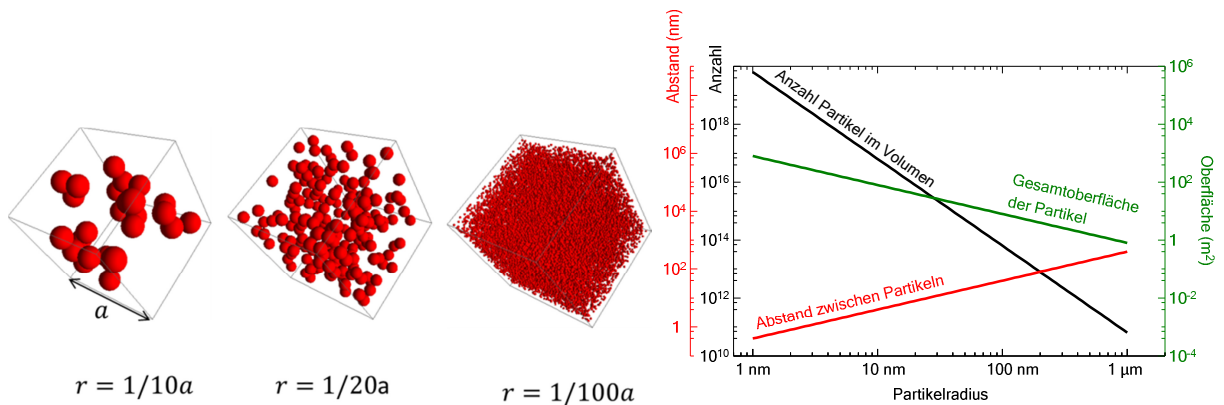


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung des Einflusses der Abnahme des Partikelradius r von Kugeln auf die Partikeloberfläche, den mittleren Abstand und die Anzahl der Partikel in einem konstanten Volumen bei einer Füllstoffkonzentration von 20 %.

Mit dem Radius variieren die Partikelanzahl, der Partikelabstand und die Gesamtoberfläche aller Partikel bei einem konstanten Volumen (hier 1 cm^3) und einer konstanten Besetzungswahrscheinlichkeit von 20%. Bei geringer Partikelgröße steigt die Anzahl der Partikel im Volumen an, wodurch sich der mittlere Abstand zwischen den Partikeln verringert und nach Gl. 2.15 den Tunnelstrom erhöht. Die steigende Gesamtoberfläche aller Partikel führt zu mehr Grenzflächen und damit steigendem Einfluss von Wechselwirkungen.

Für die Ausfüllung des Volumens ist die geometrische Form des Partikels relevant. Dies gilt insbesondere für anisotrope Partikel, die ein hohes Aspektverhältnis aufweisen. Das Aspektverhältnis ist bei CNT das Verhältnis von Länge und Dicke und bei GNP von ihrer lateralen Ausdehnung zur Dicke und liegt für beide im Bereich von etwa 1/1000, da jeweils eine Dimension des Partikels im Mikrometerbereich, die Dicke aber im Nanometerbereich liegt. In diesem Fall ist eine unabhängige Besetzung des unbesetzten Volumens nicht möglich, da sich die Partikel gegenseitig ausschließen, weil sie sich nicht durchdringen können. Über die Geometrie des Füllstoffs wird ein ausgeschlossenes Volumen (engl. excluded volume) erzeugt, welches einen Einfluss auf die Struktur des Netzwerks hat. Die theoretische Beschreibung geht auf BALBERG zurück^[43, 44]. Für Zylinder mit gekappten Enden und einem variablen Aspektverhältnis folgt bei homogener Verteilung und isotroper Orientierung für das mittlere ausgeschlossene Volumen $\langle V_e \rangle$ ^[43]:

$$\langle V_e \rangle = \left(\frac{4\pi}{3}\right)d^3 + 2\pi d^2 L + \frac{\pi d L^2}{2} \quad (2.18)$$

Dabei ist d der Durchmesser des Zylinders, L die Länge und $q_z = L/d$ ist das Aspektverhältnis. An der Perkolationsschwelle ist das gesamte ausgeschlossene Volumen:

$$\langle V_{ex} \rangle = N_c \langle V_e \rangle \quad (2.19)$$

wobei N_c die kritische Teilchendichte ist, die für die Ausbildung eines Perkulationsnetzwerks benötigt wird. Für 3-Dimensionale Systeme ist das gesamte ausgeschlossene Volumen mit der Perkulationskonzentration verbunden über^[45]:

$$\phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle}{V}\right) = 1 - \exp(-N_c V) \quad (2.20)$$

Aus Gleichung 2.18 und 2.20 lässt sich für ein hohes Aspektverhältnis q ($L \gg d$) der folgende Zusammenhang berechnen:

$$\phi_c \sim \frac{1}{q_z}, \text{ für } q_z = \frac{L}{d} \quad (2.21)$$

Für Scheiben mit einer lateralen Ausdehnung b und einer Dicke d in Näherung eines hohen Aspektverhältnis ($b \gg d$) folgt^[45, 46]:

$$\phi_c \sim \frac{1}{q_s}, \text{ für } q_s = \frac{b}{d} \quad (2.22)$$

Für Füllstoffe mit einer Zylinder- oder Scheibengeometrie sinkt demnach die Perkolkationskonzentration aufgrund des hohen Aspektverhältnisses, wegen des gegenseitig ausgeschlossenen Volumens. In **Tabelle 3** ist eine Übersicht über das ausgeschlossene Volumen von verschiedenen Füllstoffgeometrien dargestellt^[45].

Tabelle 3 Ausgeschlossenes Volumen von Kugeln, Zylindern und Scheiben bei kontinuierlicher Positionierung^[45]

	$\langle V_{ex} \rangle$
Deformierbare Kugel	2,8
Zufällig orientierte, unendlich dünne Scheiben	1,8
Zufällig orientierte, unendlich dünne Zylinder	1,4

2.1.6 Dynamische Perkolation

Der Begriff der *dynamischen Perkolation* beschreibt einen zeitabhängigen Perkolkationsübergang vom Isolator zum Leiter, der von den Wechselwirkungen der perkolierenden Partikel hervorgerufen wird. Ursprünglich wurde dieses Phänomen in Experimenten mit Mikroemulsionen aus Wassertropfchen und einem Tensid in Öl entdeckt. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit, bei gleicher Konzentration der einzelnen Bestandteile, konnte dabei über die gegenseitige Anlagerung von Wassertropfchen durch attraktive Wechselwirkung erklärt werden^[47].

Wie in den Mikroemulsionen existieren zwischen den kohlenstoffbasierten Füllstoffen in polymerer Matrix attraktive Wechselwirkungen, die zu einer dynamischen Perkolation führen^[48-51]. Für den diffusionskontrollierten Prozess müssen sich die Partikel innerhalb der Matrix bewegen können. Für Füllstoffe wird das Phänomen als sekundäre Agglomeration (oder Cluster-Cluster Aggregation, Flocculation) bezeichnet und beschreibt das Zusammenlagern mehrerer Füllstoffpartikel^[33, 50, 52, 53]. Dabei diffundieren die Partikel in einem viskosen Medium durch die BROWNSCHE-Molekularbewegung. Der Mittelwert der Verschiebung eines Teilchens in Richtung der x -Achse mit der Zeit t ergibt sich nach EINSTEIN zu^[54]:

$$\lambda_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt} \quad (2.23)$$

Bei einem typischen Partikeldurchmesser von Ruß von 50 nm und einer Viskosität η_0 von 10 kPas (hochviskose Polymerschmelze, Honig) folgt mit Gleichung 2.23 und der weiter unten beschriebenen Gleichung 2.25 eine mittlere Bewegung von 9 nm entlang einer Raumrichtung nach einer Zeit von 60 Sekunden.

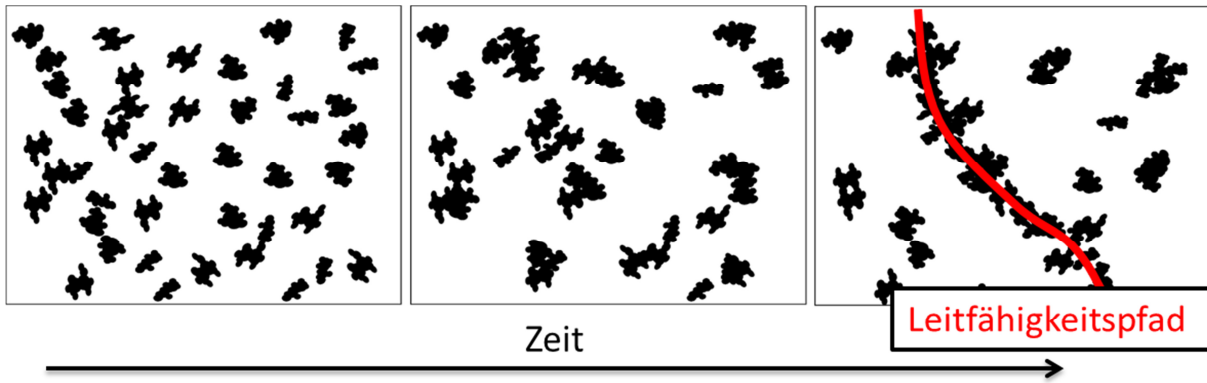


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung der Füllstoffagglomeration mit dem Zeitverlauf und der verbundenen Ausbildung eines Leitfähigkeitspfades

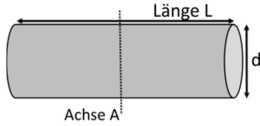
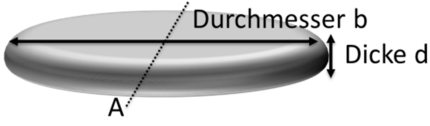
Trifft bei dieser Bewegung ein Partikel auf ein anderes, so lagern sich diese durch attraktive Wechselwirkungen aneinander an. Dieser Prozess ist in **Abbildung 2.4** dargestellt. Es bilden sich mit der Zeit höherkonzentrierte Bereiche aus, in denen Leitfähigkeitspfade entstehen können, die dann zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen führen. Da durch diesen Mechanismus das Füllstoffsystem bei einer geringeren Füllstoffkonzentration eine höhere Leitfähigkeit erreicht, verschiebt sich die Perkulationskonzentration aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zu niedrigeren Konzentrationen^[55]. Allgemein kann für die Wechselwirkung zwischen kohlenstoffbasierten Füllstoffen ein LENNARD-JONES-Potential angenommen werden^[56]:

$$u(x) = -\frac{A}{s_A^6} + \frac{B}{s_A^{12}} \quad (2.24)$$

Dabei ist A die Konstante für die attraktive und B für die abstoßende Wechselwirkung und s_A der Abstand der Partikel. Abhängig von der Struktur der Partikel kann über das Potential der mittlere Abstand zwischen den Partikeln bestimmt werden. Er liegt zum Beispiel für Graphenen bei $3,4 \text{ \AA}$ ^[56]. Die Wechselwirkungsenergien zwischen kohlenstoffbasierten Füllstoffen sind etwa eine bis zwei Größenordnungen höher als die thermische Energie bei Raumtemperatur^[56]. Diese hohe attraktive Wechselwirkung führt beispielsweise bei einwandigen CNT zur Ausrichtung der Röhrchen in Form von Bündeln.

Für die theoretische Beschreibung der dynamischen Perkolation können die Partikel durch Kugeln mit dem Radius r_1 dargestellt werden, die für die Einbeziehung der Wechselwirkung mit einer Schale mit dem Radius $r_2 > r_1$ umgeben sind. Zwei benachbarte Partikel gelten dann als kontaktiert, wenn sich ihre beiden Schalen überschneiden. Auf diese Weise kann die Perkulationskonzentration in Abhängigkeit des Wechselwirkungsradius durch Monte-Carlo-Simulationen bestimmt werden. Die Perkulationskonzentration sinkt, je größer das Verhältnis von Schale zu Kernradius ist^[21, 55].

Tabelle 4 Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten von Zylindern und oblaten Ellipsoiden^[57-63].

	Zylinder	Oblates Ellipsoid
		
Translation	$\frac{D_T}{k_B T} = \frac{1}{6\pi\eta_0 \left(\frac{3}{2p^2}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{L}{2}\right)} \cdot \frac{\ln(p + \gamma)}{\left(\frac{2p^2}{3}\right)^{\frac{1}{3}}}$	$\frac{1}{6\pi\eta_0 (db^2)^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{q^{\frac{2}{3}} \arctan(\sqrt{q^2 - 1})}{\sqrt{q^2 - 1}}$
Rotation (um Achse A)	$\frac{D_R}{k_B T} = \frac{1}{8\pi\eta_0 \left(\frac{3}{2p^2}\right) \left(\frac{L}{2}\right)^3} \cdot \frac{9\ln(p + \delta)}{2p^2}$	$\frac{1}{8\pi\eta_0 (db^2)} \cdot \frac{3q^2(2 - q^2)}{2(1 - q^4)\sqrt{q^2 - 1}} \arctan(\sqrt{q^2 - 1} - 1)$
mit $p = \frac{d}{L}, q = \frac{b}{d}, \delta \approx -0,662 + \frac{0,917}{p} - \frac{0,05}{p^2}, \quad \gamma \approx 0,312 + \frac{0,565}{p} + \frac{0,100}{p^2}$		

Die geometrische Form der diffundierenden Partikel kann in die Berechnung der BROWNSCHEN-Molekularbewegung einbezogen werden. Für Ruß kann die Form einer Kugel angenommen werden. Der Diffusionskoeffizient der Translation D_T und der Rotation D_R im viskosen Medium ist:

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_K}, \quad D_R = \frac{k_B T}{8\pi\eta_0 R_K^3}. \quad (2.25)$$

Dabei ist R_K der Radius der Kugel in einem Medium mit der Nullviskosität η_0 . Für CNT kann die Form eines Zylinders und für GNP eines oblaten Ellipsoid angenommen werden. Für diese beiden Formen sind die Diffusionskoeffizienten der Translation in **Tabelle 4** zusammengefasst. Die gestrichelte Linie stellt die Rotationsachse dar.

Tabelle 5 Diffusionskoeffizienten für verschiedene geometrische Formen bei einer Temperatur von 230 °C und einer Nullviskosität von 6409 Pas (Polycarbonatmatrix) berechnet aus **Tabelle 4** und Gleichung 2.25.

	D_T (m ² /s)	D_R (1/s)
Kugel ($R_K = 50$ nm)	$1,15 \cdot 10^{-18}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$
Zylinder ($L = 1$ µm, $d = 10$ nm)	$5,30 \cdot 10^{-19}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$
Oblater Ellipsoid ($d = 15$ µm, $d = 10$ nm)	$6,02 \cdot 10^{-21}$	$3,01 \cdot 10^{-11}$

Die resultierenden Diffusionskoeffizienten sind in **Tabelle 5** für typische Werte der verwendeten Füllstoffe in der Polycarbonatmatrix für eine Temperatur von 230 °C angegeben. Anhand der Werte zeigt sich, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten von CNT und GNP im Vergleich zu Ruß um mehrere

Größenordnungen langsamer sind. In einem diffusionskontrollierten Agglomerationsprozess sollte daher die Geschwindigkeit des Netzwerkaufbaus von der Geometrie des Füllstoffs abhängen.

2.1.7 Agglomerationsmodell

Im vorherigen Abschnitt wurde die Agglomeration von Füllstoffpartikeln dargestellt. Um die Dynamik des Prozesses und den damit verbundenen zeitabhängigen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit quantitativ zu beschreiben, wird das Agglomerationsmodell verwendet^[52, 64-67]. Dieses Modell diente ursprünglich zur Beschreibung der dynamischen Perkolation von Rußen in Elastomeren und wurde für die Beschreibung von CNT-Netzwerken modifiziert^[65].

Im Agglomerationsmodell wird die Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit anhand der Bildung von Agglomeraten beschrieben. Dabei wird angenommen, dass vereinzelte Füllstoffpartikel nicht zur Leitfähigkeit des Gesamtsystems beitragen. Erst wenn diese in Agglomeraten, d.h. in höheren Packungsdichten auftreten, tragen sie zur Leitfähigkeit bei. Bei niedriger Agglomeratkonzentration wird die Perkolkationskonzentration der Agglomerate nicht erreicht und das System ist nicht leitfähig. Erst ab einer höheren Agglomeratkonzentration bilden sich leitfähige Pfade aus den Agglomeraten aus, und ein Übergang vom Isolator zum Leiter findet statt. Der Anstieg der Agglomeratkonzentration in der ruhenden Schmelze lässt sich allgemein mit einer kinetischen Gleichung n -ter Ordnung beschreiben^[65-68].

$$\frac{dp_A(t)}{dt} = k_0(p_{A,\infty} - p_A(t))^n \quad (2.26)$$

Dabei ist k_0 der kinetische Koeffizient des Aufbaus im Agglomerationsprozess, t die Zeit, $p_A(t)$ die Agglomeratkonzentration und $p_{A,\infty}$ ist die Agglomerationskonzentration für $t \rightarrow \infty$.

Aus Experimenten mit Rußen in Elastomeren oder mit CNT in Polycarbonat ist bekannt, dass sich die Daten mit einer Kinetik der ersten und zweiten Ordnung gleichwertig anpassen lassen^[66, 69, 70]. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung 2.26 für $n > 1$ lässt sich durch Separation der Variablen ermitteln:

$$p_A(t) = p_{A,\infty} - \left((p_{A,\infty} - p_{A,0})^{1-n} + k_0 t (n-1) \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (2.27)$$

Die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Agglomeratkonzentration ist darin durch $p_{A,0}$ gegeben. Für die Reaktionskinetik 2. Ordnung wird angenommen, dass sich zwei Füllstoffpartikel, die isoliert vom leitfähigen Netzwerk sind, zu einem Agglomerat zusammenschließen und dann zur Leitfähigkeit des Komposits beitragen^[65].

Die Lösungen der Differentialgleichungen, z. B. Gleichung 2.27 können verwendet werden, um die Leitfähigkeit über die effektive Medium Theorie des Isolator-Leiter Übergangs zu beschreiben^[71-73].

$$(1 - p_A(t)) \frac{\sigma_M^{\frac{1}{s}} - \sigma_{DC}^{\frac{1}{s}}(t)}{\sigma_M^{\frac{1}{s}} + \frac{1-p_c}{p_c} \sigma_{DC}^{\frac{1}{s}}(t)} + p_A(t) \frac{\sigma_A^{\frac{1}{\mu}} - \sigma_{DC}^{\frac{1}{\mu}}(t)}{\sigma_A^{\frac{1}{\mu}} + \frac{1-p_c}{p_c} \sigma_{DC}^{\frac{1}{\mu}}(t)} = 0 \quad (2.28)$$

Dabei sind σ_M und σ_A die elektrischen Leitfähigkeiten der Polymermatrix und des Agglomerats, p_c ist die Perkolkationskonzentration der Agglomerate, s (für $p < p_c$) und μ (für $p > p_c$) sind die kritischen Exponenten und $\sigma_{DC}(t)$ ist die Leitfähigkeit bei der Agglomeratkonzentration $p_A(t)$. Die kritischen Exponenten μ und s können dabei mit 2 beziehungsweise 0,73 angenommen werden, was typische Werte für 3D-Füllstoffsysteme sind^[74]. Alternativ kann für die Beschreibung des Übergangs die FOURNIER-Gleichung (Gl. 2.5) verwendet werden, wobei bereits gezeigt werden konnte, dass beide Gleichungen das Verhalten von CNT-Systemen in Polycarbonat gleichwertig wiedergeben^[75].

Durch Scherung wird die Struktur des Füllstoffnetzwerkes und der Agglomerate beeinflusst und die elektrische Leitfähigkeit ändert sich. Während der Scherung existieren zwei gegenläufige Prozesse, die die Agglomeratkonzentration beeinflussen. Durch die Scherung werden Partikel und Agglomerate zusammengebracht, die dann aufgrund der attraktiven Wechselwirkung agglomerieren. Sind die Scherkräfte ausreichend um die vorhandenen Agglomerate wieder zu zerstören, fällt hingegen die Agglomeratkonzentration. Dieses Verhalten kann durch eine Differentialgleichung mit einem zusätzlichen Zerstörungsterm beschrieben werden^[68]:

$$\frac{dp_A}{dt} = k_1(\dot{\gamma})(p_{A\infty} - p_A) - k_2(\dot{\gamma})p_A \quad (2.29)$$

Dabei ist $k_1(\dot{\gamma})$ der kinetische Koeffizient für den Aufbau von Agglomeraten und $k_2(\dot{\gamma})$ der kinetische Koeffizient für die Zerstörung von Agglomeraten. Bei einer Scherung mit konstanter Scherrate bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Aufbau und Zerstörung von Agglomeraten aus. Die Lösung der Differentialgleichung 2.29 kann in Gleichung 2.28 eingesetzt werden, um daraus den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Agglomeratkonzentration während der Scherung zu berechnen. Das Gleichgewicht von Aufbau und Zerstörung führt dann zu einer konstanten Leitfähigkeit, deren Wert von der Scherrate abhängig ist. Bei kontinuierlicher Scherung folgt daraus eine Agglomerationskonzentration im Gleichgewicht^[67]:

$$p_{A,steady} = p_{A,\infty} \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (2.30)$$

Die Lösungen der Differentialgleichungen 2.26 und 2.29 sind im Anhang ausgeführt.

Das Agglomerationsmodell liefert für CNT-Systeme jedoch nur eine unvollständige Beschreibung der Agglomeratkonzentration, da jeweils nur die Anlagerung von Partikeln einbezogen wird. Der Beitrag von unterschiedlichen Größen von Agglomeraten, sowie deren Anlagerung oder Zerstörung wird nicht betrachtet. Aus diesem Grund wurde von SKIPA ET AL. ein hierarchisches Modell von Differentialgleichungen vorgeschlagen, welches die Bildung von unterschiedlichen Agglomeratgrößen berücksichtigt^[67, 68].

$$\frac{dw_1}{dt} = -k_{1,1}w_1 + k_{1,2}w_2 + k_{1,3}w_3 + \dots + k_{1,N}w_N \quad (2.31)$$

$$\frac{dw_2}{dt} = k_{2,1}w_1 - k_{2,2}w_2 + k_{2,3}w_3 + \dots + k_{2,N}w_N \quad (2.32)$$

...

$$\frac{dw_n}{dt} = k_{N,1}w_1 + k_{N,2}w_2 + k_{N,3}w_3 + \dots + k_{N,N-1}w_{N-1} - k_{N,N}w_N \quad (2.33)$$

Dabei sind w_i die Massenanteile, $k_{i,j}(\dot{\gamma})$ die kinetischen Aufbaukoeffizienten und $k_{i,i}(\dot{\gamma})$ die Zerstörungskonstanten von Agglomeraten aufgeteilt in N Agglomeratgrößen. Für die Massenanteile gilt die Normierungsbedingung $\sum w_n = 1$. Die Verwendung des hierarchischen Modells ist jedoch nur durch numerische Lösung des Differentialgleichungssystems möglich, daher werden die experimentellen Daten mit den Lösungen der Differentialgleichungen 2.26 und 2.29 angepasst und bewertet.

2.1.8 Elektrische Mischungsregeln

Eine alternative Möglichkeit zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit und der dielektrischen Funktion eines Polymers mit leitfähigen Einschlüssen bieten Modelle aus der effektiven Medium-Theorie. Die resultierenden Gleichungen aus den Modellen sollen in dieser Arbeit verwendet werden, um die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Füllstoffsysteme zu beschreiben und anhand der experimentellen Ergebnisse zu testen, ob diese auch für mehrkomponentige Füllstoffsysteme anwendbar sind. In dieser Theorie wird ein System aus leitfähigen Einschlüssen angenommen die von einer Matrix umgeben sind. Die Eigenschaften der umgebenden Matrix setzen sich dabei aus dem statistischen Mittel der eingeschlossenen Elemente zusammen und bilden somit ein effektives Medium. Für ein Komposit werden dabei als eingeschlossene Teilchen entweder der elektrisch leitfähige Füllstoff mit der dielektrischen Konstante ε_p oder das Polymer mit der Konstante ε_M angenommen. Diese liegen jeweils umgeben vom effektiven Medium mit der mittleren dielektrischen Konstante $\tilde{\varepsilon}$, wie in **Abbildung 2.5** dargestellt.

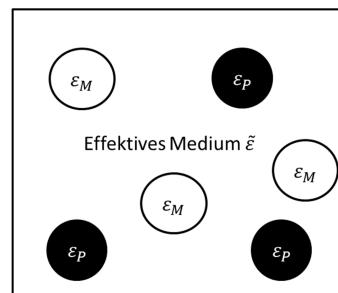


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung von Füllstoffpartikeln und der polymeren Matrix umgeben vom effektiven Medium.

Für die Einschlüsse gelten dabei die Annahmen, dass diese klein im Vergleich zum gesamten System sind, voneinander unabhängig und gleichförmig sowie gleichmäßig verteilt vorliegen. Für die Berechnung der Eigenschaften dieses effektiven Mediums gibt es mehrere Ansätze, wobei viele auf der

Arbeit von BRÜGGEMANN beruhen^[76]. Der einfachste Ansatz für die Mischung in diesem Zwei-Komponentenmodell ist dabei der serielle Ansatz^[77, 78]

$$\tilde{\varepsilon} = (1 - \phi)\varepsilon_M + \phi\varepsilon_P \quad (2.34)$$

und der parallele bzw. reziproke Ansatz

$$\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \frac{(1 - \phi)}{\varepsilon_M} + \frac{\phi}{\varepsilon_P}. \quad (2.35)$$

Dabei ist ϕ der Volumenanteil den die Elemente mit der dielektrischen Konstante ε_P ausfüllen. Diese beiden Mischungsregeln werden in vielen Bereichen der Physik eingesetzt und sind beispielsweise in der Mechanik als MAXWELL und KELVIN-VOIGT-Modell für den Schubmodul bekannt. Sie geben die Grenzen an, in denen die mittlere dielektrische Konstante liegen sollte.

Die Berechnung von BRÜGGEMANN nach der effektiven Medium Theorie liefert eine Mischungsregel welche für sphärische Einschlüsse im effektiven Medium gültig ist und äquivalent zu dem Ergebnis von LANDAUER ist^[76, 79]:

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_M - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_M + 2\tilde{\varepsilon}} + \phi \frac{\varepsilon_P - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_P + 2\tilde{\varepsilon}} = 0 \quad (2.36)$$

Ein weiteres auf der effektive Medium Theorie basierendes Modell, liefern HASHIN und SHTRICKMANN^[80-82]. Der Unterschied zur theoretischen Beschreibung von BRÜGGEMAN liegt in der Annahme der Form der Einschlüsse, diese sind nicht sphärisch sondern werden als geometrisch undefinierte Phasen beschrieben. Die obere Grenze $\tilde{\varepsilon}_o$ und die untere Grenze $\tilde{\varepsilon}_u$ stellen die homogene beziehungsweise heterogene Mischung der beiden Phasen dar:

$$\tilde{\varepsilon}_o = \varepsilon_P \left[1 + \frac{1 - \phi}{\frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M - \varepsilon_P} + \left(\frac{\phi}{3}\right)} \right] \quad (2.37)$$

$$\tilde{\varepsilon}_u = \varepsilon_M \left[1 + \frac{\phi}{\frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_P - \varepsilon_M} + \left(\frac{1 - \phi}{3}\right)} \right] \quad (2.38)$$

Es gibt noch weitere Mischungsregeln, die beispielsweise das Aspektverhältnis der leitfähigen Einschlüsse einbeziehen oder die sich aus Kombinationen der bereits genannten Modelle zusammensetzen. Eine weiterführende Auflistung ist beispielsweise in^[77, 83] dargestellt.

2.1.9 Gemischte Systeme mit zwei leitfähigen Füllstoffen

Eine in den letzten Jahren häufiger diskutierte Frage ist, wie sich Füllstoffsysteme mit mehreren unterschiedlichen Füllstoffen verhalten, insbesondere wenn diese leitfähig sind. Der Einfluss auf die

Struktur des leitfähigen Netzwerks, der Perkolkationskonzentrationen und die Bildung von kombinierten Netzwerken in Abhängigkeit ihrer Wechselwirkung sind bisher noch weitgehend ungeklärt.

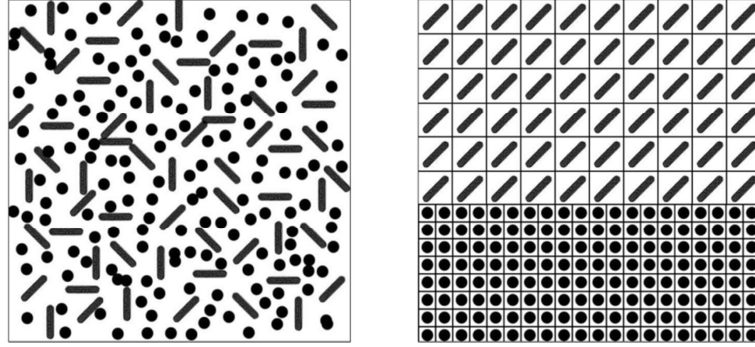


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung eines gemischten Füllstoffsystems aus Kugeln und Stäbchen entnommen aus der Veröffentlichung von SUN ET AL.^[1]

Für die Mischung von CNT und Ruß gibt es erste theoretische Modelle, die auf der ausgeschlossenen Volumen-Theorie basieren (Abschnitt 2.1.5)^[1]. Die kritische Teilchendichte die für die Bildung eines Perkolkationsnetzwerks benötigt werden ist nach Gleichung von ihrem ausgeschlossenen Volumen abhängig^[1, 45]:

$$\langle V_{ex} \rangle = N_c \langle V_e \rangle \approx c. \quad (2.39)$$

Das ausgeschlossene Volumen $\langle V_{ex} \rangle$ kann dabei als konstant angenommen werden^[45]. Für viele Füllstoffpartikel variiert es jedoch in einem kleinen Bereich wobei die untere Grenze über die vollständige Ausrichtung bzw. die obere Grenze über die zufällige Orientierung der betrachteten Partikel bestimmt wird^[45]. Für ein Volumenelement V_E gilt:

$$V_E = \frac{N_c \langle V_e \rangle}{c}. \quad (2.40)$$

Sind in diesem Volumenelement zwei Füllstoffe mit den Teilchenzahldichten N'_A und N'_B vorhanden, so können diese in zwei getrennte Volumen aufgeteilt werden in denen jeweils nur einer der beiden Füllstoffe vorhanden ist, wie schematisch in **Abbildung 2.6** dargestellt^[1]:

$$V_E = N'_A \frac{\langle V_A \rangle}{c_A} + N'_B \frac{\langle V_B \rangle}{c_B} \quad (2.41)$$

Die Teilchendichte ist proportional zur Füllstoffkonzentration. Im getrennten Volumenanteil gilt die Bedingung, dass die kritische Teilchendichte $N_{c,i}$ für ein Perkolkationsnetzwerk dann vorhanden ist, wenn die Konzentration der Perkolkationskonzentration entspricht $\phi_{c,i}$ ^[1]:

$$\frac{N'_i}{N_{c,i}} = \frac{\phi_i}{\phi_{c,i}} \quad (2.42)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.42 in Gleichung 2.41 folgt eine Bedingung für den Fall, dass zwei leitfähige Füllstoffe an der Bildung des elektrischen Leitungsnetzwerkes beteiligt sind, über die sich die

Perkolationskonzentration des gemischten Systems anhand der Perkolationskonzentrationen der beiden Einzelfüllstoffsysteme berechnen lässt^[1]:

$$\frac{\phi_A}{\phi_{c,A}} + \frac{\phi_B}{\phi_{c,B}} = 1. \quad (2.43)$$

Dabei sind $\phi_{c,A}$ und $\phi_{c,B}$ die Perkolationskonzentrationen der Füllstoffe in Volumenprozent der einzelnen Füllstoffe in der Polymermatrix und ϕ_A bzw. ϕ_B sind die Füllstoffkonzentrationen des Füllstoffs A oder B im gemischten Füllstoffsystem. Anschaulich bedeutet diese Bedingung, dass dann ein durchgehendes Perkolationsnetzwerk vorliegt, wenn die Konzentration jedes Füllstoffs in einem einzelnen Volumen über der Perkolationsgrenze liegt und die beiden Volumes zusammen die des Gesamtsystems ergeben. Die Gleichung 2.43 soll anhand experimentell bestimmter Perkolationskonzentrationen überprüft werden.

Ein anderer Ansatz zur Bestimmung von Perkolationskonzentrationen von kombinierten leitfähigen Füllstoffen mit unterschiedlichen Geometrien ist die Monte-Carlo-Simulation dieser Systeme^[84]. Es zeigt sich beispielsweise bei der Mischung aus Kugeln und Stäbchen, dass sich die Perkolationschwelle mit dem Verhältnis der beiden Füllstoffe verschiebt. Die ermittelte Perkolationskonzentration sinkt, wenn im Verhältnis mehr Stäbchen im System sind oder das Aspektverhältnis der Stäbchen größer ist.

Beide Ansätze enthalten jedoch nicht die Wechselwirkung zwischen den Füllstoffen und damit die dynamischen Prozesse in der Schmelze. Eine Möglichkeit zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit von Schmelzen mit kombinierten Füllstoffsystemen wird in Abschnitt 4.4.1 mit der Anwendung des Agglomerationsmodells dargestellt.

2.2 Rheologisches Verhalten von gefüllten Polymerschmelzen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Einblick in das rheologische Verhalten gefüllter Polymerschmelzen und stellt die grundlegenden Größen dar. Weiterhin werden Mischungsregeln für die rheologischen Größen vorgestellt sowie deren Veränderung bei dynamischer Perkolation beschrieben.

2.2.1 Einführung

Polymere haben ein breites Anwendungsspektrum, da sie wegen ihrer unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften in vielen Bereichen eingesetzt werden können. Für die Formgebung werden die Polymere aus der Schmelze heraus verarbeitet, beispielsweise durch Spritzguss, Schmelzespinnen oder Heißpressen. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften im Festkörper und in der polymeren Schmelze stellt ein komplexes Themenfeld dar, da Polymere eine Kombination aus viskosen und elastischen Eigenschaften aufweisen und zudem viele der mechanischen Eigenschaften sowohl temperatur- als auch frequenzabhängig sind. Durch Analyse mit rheologischen Methoden kann eine Vielzahl von Messgrößen untersucht werden, die einen Rückschluss über die frequenz- und temperaturabhängigen Bewegungsprozesse ermöglichen, wie sie beispielsweise bei Relaxationen, Phasenübergängen (Kristallisation von teilkristallinen Polymeren, Schmelzen) oder am Glasübergang auftreten.

Für rheologische Untersuchungen in der polymeren Schmelze oder in flüssigen Systemen stellen die Viskosität η und der Schubmodul G geeignete Größen dar. Der Schubmodul beschreibt den Zusammenhang zwischen einer angelegten Scherdeformation γ und der resultierenden mechanischen Spannung s_p . Im Allgemeinen sind der Schubmodul und die mechanische Spannung Tensoren zweiter Stufe^[85]. Für eine angelegte sinusförmige Scherdeformation $\gamma^* = \gamma_0 \sin(\omega t)$ ist der Schubmodul eine komplexe Größe $G^*(\omega)$. Hier gilt der Zusammenhang^[85]:

$$G^*(\omega) = \frac{s_p^*}{\gamma^*} = G' + iG'', \quad (2.44)$$

mit dem Betrag $|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$. Der Schubmodul steht mit der dynamischen Viskosität $\eta^*(\omega)$ in folgendem Zusammenhang^[85]:

$$\eta^*(\omega) = \eta' + i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega}. \quad (2.45)$$

Die theoretische Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens von Polymeren liefern Schaltungskombinationen von elastischen Federn (HOOKSCHE-Feder) und viskosen Dämpfern (NEWTON-Dämpfer). Die beiden einfachsten Kombinationen dieser beiden Elemente sind die parallele Schaltung (KELVIN-VOIGT Modell) und die Reihenschaltung (MAXWELL-Modell). Da das MAXWELL-Modell nicht das Kriechen von Polymeren und das KELVIN-VOIGT-Modell keine Relaxationsprozesse beschreibt, kann erst eine Vielzahl aus Kombinationen dieser Elemente ein Modell für das Verhalten von Polymeren liefern^[85]. Dies ist analog zum Widerstands-Kapazitäts-Modell, in dem erst die Kombination einer

hohen Anzahl von Kondensatoren und Widerständen das frequenzabhängige Verhalten der komplexen elektrischen Leitfähigkeit beschreibt.

Werden einem Polymer mit dem Schubmodul G_M Füllstoffe beigemischt, so führen diese zu einer Erhöhung des Schubmoduls, wenn die Verstärkungsbedingung $G_{\text{Füllstoff}} > G_M$ erfüllt ist^[86]. Der mechanische Modul des Komposits G_K enthält Beiträge von Wechselwirkungen zwischen Polymer-Polymer, Polymer-Füllstoff und der Füllstoffe untereinander. Die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten ist über ihre Verschlaufungen und Verknotungen dominiert, und sie bilden somit ein polymeres mechanisches Netzwerk aus^[87]. Die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff hängen zusätzlich von der chemischen Struktur der beiden Materialien ab.

Für die Abhängigkeit der mechanischen Größen von der Konzentration beigemischter Füllstoffe existiert eine Vielzahl von Modellen. Erste Ansätze zum Verhalten der Viskosität eines Komposits η_K bei Zugabe von sphärischen Füllstoffen mit der Füllstoffkonzentration ϕ lieferte EINSTEIN 1905^[54, 57]:

$$\eta_K = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (2.46)$$

Dabei ist die Nullviskosität η_0 die Viskosität des umgebenden Mediums ohne Füllstoffe. Die Nullviskosität kann aus der dynamischen Viskosität über den Grenzwert kleiner Frequenzen $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^*(\omega)$, ermittelt werden. Die Gleichungen der Viskosität können auch für den Schubmodul verwendet werden, wenn die Bedingung $G_K/G_M = \eta_K/\eta_0$ gilt^[88]. Ein anderer Ansatz zur Beschreibung gefüllter Polymerschmelzen ist die STOKESISCHE-Reibung der Partikel im viskosen Medium, die bei sphärischen Teilchen zu einem hydrodynamischen Radius in Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten ζ führt^[87]:

$$R_h = \frac{\zeta}{6\pi\eta_0}. \quad (2.47)$$

Eine Weiterentwicklung des Modell von EINSTEIN lieferte MOONEY, der einen Besetzungsfaktor S (z. B. dichteste Kugelpackung $S=1.35$) einführte^[89]. Für anisotrope Füllstoffe wurde es von BRODNYAN weiterentwickelt, um auch das Aspektverhältnis q des Partikels einzubeziehen^[90]:

$$G_K = G_M \exp\left(\frac{2.5\phi + 0.407(q-1)^{1.508}\phi}{1 - S\phi}\right). \quad (2.48)$$

Es ist allerdings nur für $1 < q < 15$ gültig. Für höhere Aspektverhältnisse kann das Modell von GUTH verwendet werden, welches auf einer Fortsetzung der Reihenentwicklung des Modells von EINSTEIN basiert und einen zusätzlichen Term für die Wechselwirkung der Partikel enthält^[88]:

$$G_K = G_M(1 + 0.67q\phi + 1.62q^2\phi^2), \text{ für } p \gg 1 \quad (2.49)$$

Wie auch für die elektrischen Eigenschaften existiert demnach für die Viskosität und den Schubmodul eine Vielzahl von Mischungsregeln zur Beschreibung des Verlaufs dieser Größen in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration. Weiterführend ist zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den Partikeln zu

betrachten, die zur Änderung der Morphologie führen kann und damit einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat.

2.2.2 Rheologische dynamische Perkolation

Wie in Abschnitt 2.1.6 dargestellt, beschreibt die dynamische Perkolation die diffusionskontrollierte Anlagerung von attraktiv wechselwirkenden Partikeln in einem umgebenden viskosen Medium. Dies führt bei elektrisch leitfähigen Partikeln zur Ausbildung von leitfähigen Agglomeraten und damit zum Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen. Die dynamische Perkolation der Füllstoffpartikel führt neben der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zur Erhöhung des mechanischen Moduls des Komposits.

Die Erhöhung des Moduls ist auf den Transport von mechanischem Stress durch das Füllstoffnetzwerk zurückzuführen. Das Cluster-Cluster-Aggregationsmodell welches den Anstieg des Schubmoduls durch dynamische Perkolation von Rußpartikeln beschreibt, wurde von HEINRICH, KLÜPPEL und VILGIS aufgestellt^[33, 52, 53, 86]. Dieses Modell wird hier in Auszügen dargestellt. Das Cluster-Cluster-Aggregationsmodell wurde ursprünglich für Elastomerkomposite entwickelt und enthält die Annahme, dass eine glasartig eingefrorene polymere Zwischenschicht zwischen den Füllstoffpartikeln existiert und die mechanische Kopplung zwischen den Füllstoffpartikeln ermöglicht. Die Verstärkung des Füllstoffnetzwerks wird dabei auf den mechanischen Modul G_A der einzelnen Cluster zurückgeführt, die im Falle der Deformation die Energie durch Biegung der Ärmchen speichern:

$$G_A = G_P \cdot \phi_{Cl}^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \quad (2.50)$$

G_P ist dabei der Biegemodul der Cluster, $d_f \approx 1,78$ ist die fraktale Dimension des Clusters und $d_{f,B} \approx 1,3$ ist die fraktale Dimension des Clusterbackbones. Der lokale Anteil der Cluster ϕ_{Cl} im Komposit hängt dabei vom Verhältnis von Clustergröße ξ zur Partikelgröße d ab und erfüllt das Skalengesetz:

$$\phi_{Cl}(\xi) = \left(\frac{d}{\xi}\right)^{3-d_f} \quad (2.51)$$

Der lokale Anteil der Cluster entspricht dabei der Füllstoffkonzentration der Partikel im Komposit (space filling condition). Durch die polymere Zwischenschicht werden die Cluster gekoppelt und der mechanische effektive Anteil der Cluster $\phi_{Cl}(\xi)$ vergrößert sich durch die umgebende Polymerschicht mit der Dicke Δ ^[52]:

$$\phi_{Cl,eff} \approx \frac{(d + 2\Delta) - 6d\Delta^2}{d^3} \phi \text{ für } \Delta \ll d \quad (2.52)$$

Wird die mechanische effektive Agglomeratgröße (Gleichung 2.52) in die Änderung des mechanischen Moduls des Clusters (Gleichung 2.50) eingesetzt, folgt damit ein Modell für die Erhöhung des Moduls mit der Füllstoffkonzentration eines aggregierten Cluster-Cluster-Systems^[52]:

$$G_K \cong G_A = G_p \left(\frac{(d + 2\Delta)^3 - 6d\Delta^2}{d^3} \phi \right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \quad \text{für } \Delta \ll d, \phi > \phi^* \quad (2.53)$$

Hier wurde angenommen, dass für hohe Füllstoffkonzentrationen $\phi^* > \phi_c$ der Modul des Clusters dem Modul des Komposits G_K entspricht. In diesem Modell zeigt sich, dass für kleinere Partikelgrößen oder größere, glasartig eingefrorene polymere Zwischenschichten der mechanische Modul ansteigt. Experimentell zeigt sich dieser Zusammenhang in Elastomerkompositen mit Rußen bei hohen Füllstoffkonzentrationen mit dem Potenzgesetz^[52]:

$$G_K \sim \phi^{3.5}, \quad \phi > \phi^* \quad (2.54)$$

Die mechanische dynamische Perkolation führt nach dem Modell zu einem Anstieg des Schubmoduls und nach dem in Abschnitt 2.1.7 beschriebenen Agglomerationsmodell zum Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Agglomeratkonzentration. Ein Unterschied in der Beschreibung der beiden Modelle ist das vorhandene Netzwerk, das sich aus den Agglomeraten aufbaut. Die elektrische Leitfähigkeit ist maßgeblich vom Kontakt der Füllstoffe und ihrer Wechselwirkungen untereinander abhängig, während für die mechanischen Eigenschaften die Kopplung der Füllstoffe durch die dazwischenliegenden Polymere einen entscheidenden Einfluss hat. Das mechanische und das elektrische Netzwerk müssen daher getrennt voneinander diskutiert werden, wobei der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften liegt.

3 Experimentelles und Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden, Messprogramme und die zugehörigen Konzepte erläutert. Weiterhin werden die Eigenschaften der untersuchten Füllstoffe im Detail dargestellt, sowie abschließend eine Übersicht über die hergestellten Proben gegeben.

3.1 Messmethoden

3.1.1 Elektrische Leitfähigkeitsspektroskopie

Die elektrische Leitfähigkeitsspektroskopie ist eine Methode zur Bestimmung der dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ und der komplexen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega)$. Wird ein Material in ein elektrisches Feld eingebracht, so kommt es zur Wechselwirkung zwischen den elektrischen Ladungen des Materials und dem Feld, beschrieben durch die MAXWELL-Gleichungen. In Abhängigkeit vom elektrischen Feld ergibt sich unter der Annahme eines isotropen Materials, bei kleinen elektrischen Feldstärken, für die dielektrische Verschiebung^[29]:

$$\vec{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad (3.1)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ε_0 und der dielektrischen Funktion ε^* . Für den Fall eines elektrischen Wechselfeldes $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ ist die dielektrische Funktion eine frequenzabhängige, komplexe Größe:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (3.2)$$

Zwischen der dielektrischen Funktion und der komplexen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega)$ gilt der Zusammenhang^[29]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega). \quad (3.3)$$

Die elektrische Leitfähigkeitsspektroskopie ermöglicht die Erfassung der elektrischen Eigenschaften über einen weiten Frequenzbereich von 10^{-6} Hz bis 10^{12} Hz. Für Polymere und Komposite ist der Frequenzbereich unter 10^7 Hz besonders interessant, da hier molekulare und kollektive Dipolfluktuationen, Ladungstransport oder Polarisierungseffekte untersucht werden können. Die dielektrische Funktion einer Probe kann in diesem Frequenzbereich mittels der *Impedanzspektroskopie* bestimmt werden, deren Aufbau in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist^[29].

Für die Messung der Probenimpedanz wird die Probe als Dielektrikum in einen Kondensator eingebracht. Zur Messung der Impedanz des Kondensators Z_s^* wird eine Schaltung mit zwei Stromkreisen verwendet, die über einen *Nulldurchgangsdetektor* verbunden sind. Der Detektor steuert einen Generator mit variabler Spannungsamplitude und Phase (GSP) an, sodass der Strom I_s^* im Stromkreis des Probenkondensators mit dem Strom I_c^* durch eine bekannte Testimpedanz Z_c^* kompensiert wird. An diesem Punkt liegt am Nulldurchgangsdetektor keine Spannung an und die zugehörige Phase, Spannungsamplitude und die Spannung $U_c^*(\omega)$ wird ermittelt.

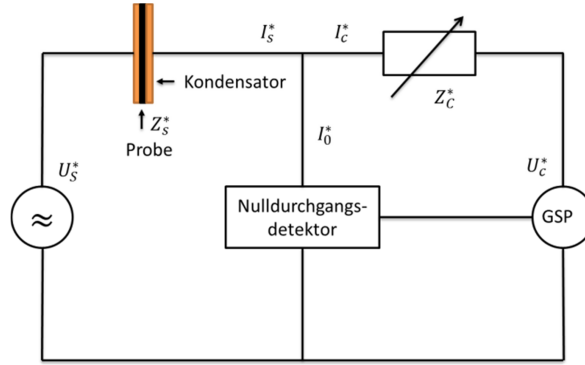


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung eines Schaltkreises für die Impedanzspektroskopie (modifiziert nach ^[29])

Aus den Spannungswerten wird so indirekt die Impedanz des Probenkondensators und seine komplexe Kapazität $C_S^*(\omega)$ bestimmt^[29]:

$$C_S^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z_S^*} = \frac{1}{i\omega} \frac{I_S^*(\omega)}{U_S^*(\omega)} = -\frac{1}{i\omega Z_C^*} \frac{U_C^*(\omega)}{U_S^*(\omega)}. \quad (3.4)$$

Die komplexe, dielektrische Funktion der untersuchten Probe folgt aus der Kapazität $C_S^*(\omega)$ und der Leerkapazität des Kondensators $C_0^*(\omega)$ (Messung ohne Probe)^[29]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C_S^*(\omega)}{C_0}. \quad (3.5)$$

Für die Messungen wurde eine *Alpha Active Sample Cell* in Verbindung mit einem Impedanz Analysator *Alpha-A* und der Temperatursteuerung *Quatro Cryosystem* (alle von Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG) eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgten im Frequenzbereich von 10 mHz bis 20 MHz. Als Messgrößen wurden der Phasenwinkel und der Betrag der Probenimpedanz in Abhängigkeit von der Frequenz aufgenommen und daraus die komplexe dielektrische Funktion bestimmt. Mittels Gleichung 3.3 folgt daraus auch die komplexe Leitfähigkeit der Probe. Der kleinste messbare Phasenwinkel beträgt laut Hersteller 0,002°. Die Präparation der Proben ist in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

3.1.2 Dynamisch-mechanisch thermische Analyse

Die dynamisch-mechanisch thermische Analyse (DMTA) ist eine Methode zur Charakterisierung des Schubmoduls und der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz sowie Amplitude einer mechanischen Belastung. Die Probe wird hierzu zwischen zwei Platten aufgeschmolzen. Eine der Platten wird von einem Motor mit einer sinusförmigen Scherdeformation $\gamma^* = \gamma_0 \sin(\omega t)$ mit definierter Amplitude und Frequenz belastet. Die gegenüberliegende Platte ist an einem Drehmomentaufnehmer befestigt, der das resultierende Drehmoment erfasst. Zwischen der Scherdeformation und dem resultierenden Drehmoment kommt es zu einem Phasenunterschied δ . Aus dem Betrag des Drehmoments unter Einbeziehung der verwendeten Messgeometrie folgt die Amplitude

der mechanischen Spannung $s_{p,0}$ und der komplexe dynamische Schubmodul G^* über die Zusammenhänge^[85]:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} , \quad G' = \frac{s_{p,0}}{\gamma_0} \cos \delta , \quad G'' = \frac{s_{p,0}}{\gamma_0} \sin \delta \quad (3.6)$$

Aus dem komplexen Schubmodul kann über Gleichung 2.45 die komplexe dynamische Viskosität berechnet werden.

Der Nachteil von modulierten Verfahren ist die permanente, periodische Deformation des Materials. Dies hat bei Füllstoffnetzwerken in Polymeren den Nachteil, dass die Füllstoffpartikel, zusätzlich zu ihrer BROWNSCHEN-Bewegung, im Scherfeld bewegt werden. Um diesen zusätzlichen Einfluss zu vermeiden, wurde bei kombinierten elektrischen und rheologischen Messungen auf eine Modulation und damit auf die Messung des Schubmoduls verzichtet.

Das Ziel der Experimente ist es, das Verhalten von Füllstoffsystemen während einer kontrollierten Scherdeformation bei konstanter Temperatur zu untersuchen und damit eine definierte thermorheologische Vorgeschichte herzustellen. Eine Alternative zu modulierten Verfahren bietet bei der Untersuchung von viskosen Medien die Messung mit kontinuierlicher Scherung. Aus der zeitabhängigen Schubspannung $\tau(t)$ folgt die transiente Viskosität:

$$\eta^T(t) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}} \quad (3.7)$$

Dabei ist $\dot{\gamma}$ die konstante Scherrate. Die totale Scherdeformation $\gamma(t) = \dot{\gamma}t$ steigt während der Scherung mit der Zeit an.

Für viele Polymere gilt nach der COX-MERZ-Regel der Zusammenhang zwischen transienter Viskosität und der dynamischen Viskosität^[91]:

$$|\eta^T(\dot{\gamma})| = |\eta(\omega)| \quad (3.8)$$

Diese empirische Beziehung ist jedoch für gefüllte Polymerschmelzen nicht bestätigt^[92].

Der Messaufbau zur kombinierten Bestimmung der elektrischen und rheologischen Eigenschaften ist im folgenden Abschnitt 3.1.3 beschrieben.

3.1.3 Kombinierte rheologische und elektrische Messung

3.1.3.1 Aufbau der Messapparatur

Für die Bestimmung der elektrischen und rheologischen Eigenschaften wurde ein DMTA verwendet, der für elektrische Messungen modifiziert wurde^[64, 66, 93]. Der Messaufbau ist in **Abbildung 3.2** schematisch dargestellt. Die rheologischen Eigenschaften werden dabei durch ein DMTA des Typs *Ares G2* (TA Instruments, USA, siehe Abschnitt 3.1.2) gemessen. Der Motor der DMTA wird über ein externes Datenaufnahmesystem NI PXI 8186 (National Instruments, USA) angesteuert, das gleichzeitig auch das resultierende Drehmoment aufnimmt. Aus diesen Daten wird die transiente Viskosität oder der Schubmodul bestimmt.

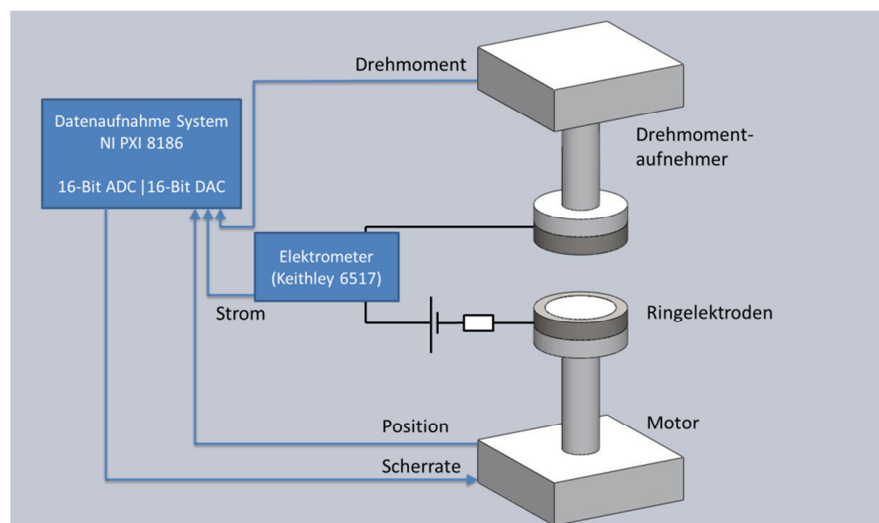


Abbildung 3.2 Modifizierter experimenteller Aufbau für zeitaufgelöste simultane Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der rheologischen Kenngrößen in der DMTA durch ein externes Steuer- und Datenaufnahmesystem.

Für die Messung von Kompositen im Schmelzzustand wird der DMTA mit einer Platte-Platte-Geometrie ausgerüstet (Durchmesser 25 mm). In dieser Messgeometrie ist die Scherung nicht einheitlich, sondern nimmt zur Mitte hin linear ab. Die angegebene Scherrate bezieht sich auf den äußeren Rand der Platte. Am Mittelpunkt beträgt die Scherung somit null. Ein über die Messgeometrie einheitlicheres Scherfeld kann beispielsweise durch eine Kegel-Platte Geometrie erreicht werden, wobei für jede Scherrate ein individuell angepasster Kegelwinkel benötigt wird. In den hier gezeigten Experimenten wurde unter anderem die Scherrate variiert, weshalb die Platte-Platte-Geometrie gegenüber einer Kegel-Platte-Geometrie vorteilhaft war.

Für elektrische Messungen werden die Rheometerplatten als Elektroden ausgeführt. Um Fehler durch das uneinheitliche Scherfeld bei der elektrischen Messung zu minimieren, werden Ringelektroden verwendet. Diese sind im äußeren Bereich der Platten aus Edelstahl (Innendurchmesser 19 mm, Außendurchmesser 25 mm) gefertigt und vom inneren Teil der Platte, der aus isolierender Keramik besteht, elektrisch isoliert. Hierdurch sind die Unterschiede in der Schergeschwindigkeit im Bereich der Ringelektrode viel geringer als das bei vollflächig ausgeführten Elektroden der Fall wäre.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird an die Ringelektroden eine konstante Spannung von 1 V (Spannungsquelle Voltcraft DPS 4005-PFC, Schweiz) angelegt. Der durch die Probe fließende Strom wird mit einem Elektrometer Keithley 6514 (Keithley Instruments Inc., USA) gemessen. Das Datenaufnahmesystem erfasst analog den ausgegebenen Strom des Elektrometers, sowie die Positions- und Drehmomentsignale des Rheometers. Durch die simultane Erfassung der elektrischen und rheologischen Messdaten ist eine Korrelation der Messdaten bei gleichzeitig hoher Zeitauflösung möglich. Da zudem das Rheometer über den Steuerrechner ferngesteuert ist, ist die Drehbewegung des Motors mit der analogen Datenerfassung synchronisiert. Zusammen mit der Temperatursteuerung des Rheometers ist somit eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei kontrollierten thermischen Bedingungen und definierter Scherung gegeben.

Dieser Aufbau mit Ringelektroden wurde bei allen hergestellten Kompositen angewendet, um die rheoelektrischen Eigenschaften zu bestimmen und zu vergleichen. Das zugehörige Messprogramm wird in Abschnitt 3.1.3.2 dargestellt.

Die Ringelektroden ermöglichen in diesem Messaufbau eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Probe und damit senkrecht zum Scherfeld. Für die Messungen der anisotropen Leitfähigkeit von GNP Kompositen wurde eine neue Elektrodengeometrie entwickelt, deren Aufbau schematisch in **Abbildung 3.3** dargestellt ist. Basierend auf den Arbeiten von BORMUTH et al. wurde eine Platte der DMTA mit Fingerelektroden ausgerüstet, um eine zusätzliche elektrische Messung in der Scherebene zu ermöglichen^[94].

Für die anisotrope elektrische Messung besteht die obere Elektrode, die am Drehmomentaufnehmer befestigt ist, aus 58 Fingerelektroden, die radial auf einer Platine angebracht sind. Die Fingerelektroden haben dabei einen Abstand von 0,6 mm und eine Fläche von $2,14 \text{ mm}^2$. Zwischen den benachbarten Fingern wurde mittels der Spannungsquelle eines *Keithley 6517B* (Keithley Instruments Inc., USA) eine Spannung angelegt, die je nach elektrischer Leitfähigkeit der untersuchten Proben zwischen 0,05 V und 30 V lag. Wird ein elektrisch leitfähiges Material auf die Finger aufgebracht, so fließt ein Strom zwischen den Fingern und ermöglicht eine Messung der Leitfähigkeit in der Scherebene. Zusätzlich wird auf der gegenüberliegenden Platte eine Ringelektrode angebracht, um simultan die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Scherebene zu bestimmen. Die beiden Ströme, die sich in der Scherebene und senkrecht dazu bei der angelegten Spannung ergeben, werden jeweils von einem Elektrometer *Keithley 6517B* aufgenommen und an das Datenaufnahmesystem übergeben.

Durch die Verwendung von Fingerelektroden entstehen zusätzliche technische Herausforderungen. Das elektrisch leitfähige Material der Fingerelektroden hat eine Höhe von $30 \mu\text{m}$ relativ zur Plattenoberfläche. Damit diese Erhöhungen keinen Einfluss auf das Scherfeld haben, wurden die Räume zwischen den Fingern mit einer Epoxidkeramikschrift ausgefüllt. Weiterhin verläuft das elektrische Feld nicht nur in der Elektrodenebene, sondern zusätzlich in die Tiefe der Elektrodenplatte und des Probenmaterials. Das isolierende Material selbst besteht aus keramikgefüllten Epoxidharz und ist hoch isolierend. Die Eigenleitfähigkeit einer Fingerelektrode liegt bei der Temperatur von $230 \text{ }^\circ\text{C}$ bei

$4 \cdot 10^{-10} \text{ S/m}$. Dieser Wert stellt gleichzeitig die untere Messgrenze der Apparatur bei anisotroper Messung dar. Das elektrische Feld, das sich zwischen den Fingerelektroden und den Ringelektroden aufbaut, wurde durch eine Feldsimulation mittels *Solid-Works 2013* ermittelt. Das simulierte Material, indem sich das Feld ausbreitet, hat eine elektrische Leitfähigkeit von 1 S/m und einen Durchmesser von 25 mm. An jedem zweiten Finger wurde für die Simulation ein Strom von 1 A angelegt und der Spannungsabfall zwischen den Fingerelektroden und zur Ringelektrode in Abhängigkeit der Materialdicke ermittelt. Die so errechnete Spannungsverteilung ist in **Abbildung 3.3** für ein 1 mm dickes Material, bei angeschlossener Ringelektrode, dargestellt. Aus der Spannungsverteilung wurden die beiden Geometriefaktoren g_i ermittelt, über die die anisotrope Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Messrichtung bestimmt wird gemäß:

$$\sigma_{\text{DC},i} = \frac{I_i g_i}{U_{\text{Finger}}} \quad (3.9)$$

wobei U_{Finger} die Spannung an den Fingerelektroden und I_i der Strom zwischen den Fingerelektroden beziehungsweise zwischen Fingerelektroden und Ringelektroden ist.

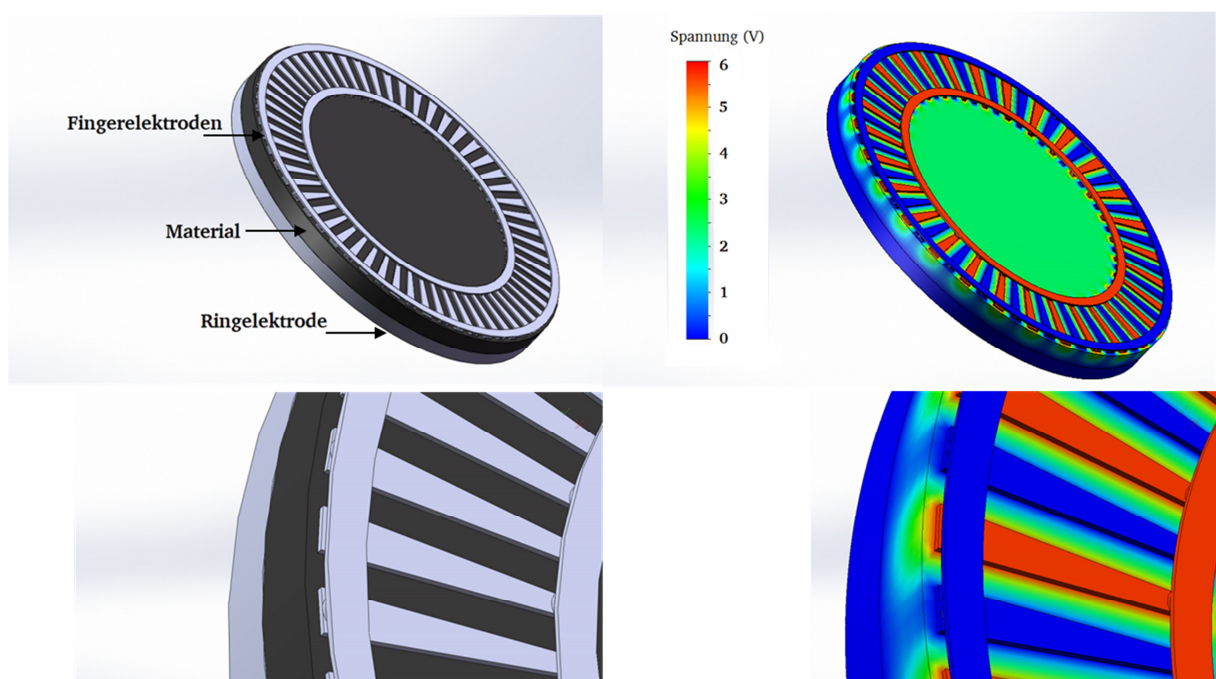


Abbildung 3.3 Simulation der Fingerelektroden mit angeschlossener gegenüberliegender Ringelektrode zur Bestimmung der Geometriefaktoren für die anisotrope Messung der Leitfähigkeit im rheoelektrischen Messaufbau

Liegt die Dicke des simulierten Materials unter 0,5 mm, so sind die Geometriefaktoren zwischen den Fingern und zum Ring voneinander abhängig. Bei größeren Dicken sind die Geometriefaktoren unabhängig voneinander. Es wurden im Experiment daher nur Proben untersucht, deren Dicke größer als 1 mm war, um diesen Feldfehler zu vermeiden.

3.1.3.2 Messprogramm zur Bestimmung der scherabhängigen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien wurde mit Hilfe der Ringelektroden bestimmt. Für das kombinierte rheoelektrische Verfahren wurde ein dreiteiliges Messprogramm gewählt, welches ursprünglich für CNT Komposite entwickelt wurde^[66, 68, 95]. In **Abbildung 3.4** ist der Verlauf der untersuchten Messgrößen während der einzelnen Messschritte über die Prozesszeit dargestellt.

Im ersten Teil des Messprogramms (*Aufbau*) soll die thermo-rheologische Vorgeschichte gelöscht werden, welche durch die vorherige Verarbeitung, wie z. B. das Heißpressen oder Schmelzemischen, in das Material eingepreßt wurde. Dazu wird die Probe ohne Scherung in der Schmelze für eine Stunde bei 230 °C getempert. Im zweiten Teil (*Scherdeformation*) erfolgt eine definierte Scherung der Probe mit einer Scherrate von 1 s^{-1} für 120 s. Dabei werden simultan die elektrische Leitfähigkeit und die transiente Viskosität gemessen. Der typische Verlauf der beiden Messgrößen ist in **Abbildung 3.4b)** dargestellt. Durch die definierte Scherung und das vorherige Tempern soll eine definierte thermo-rheologische Vorgeschichte in die Probe eingepreßt werden. Ausgehend von diesem Punkt wird erneut der Aufbau des Füllstoffnetzwerkes untersucht. In diesem dritten Prozessschritt (*Erholung*) wird analog zum ersten Prozessschritt die Probe erneut für eine Stunde ohne Scherung bei 230°C gehalten und der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit gemessen.

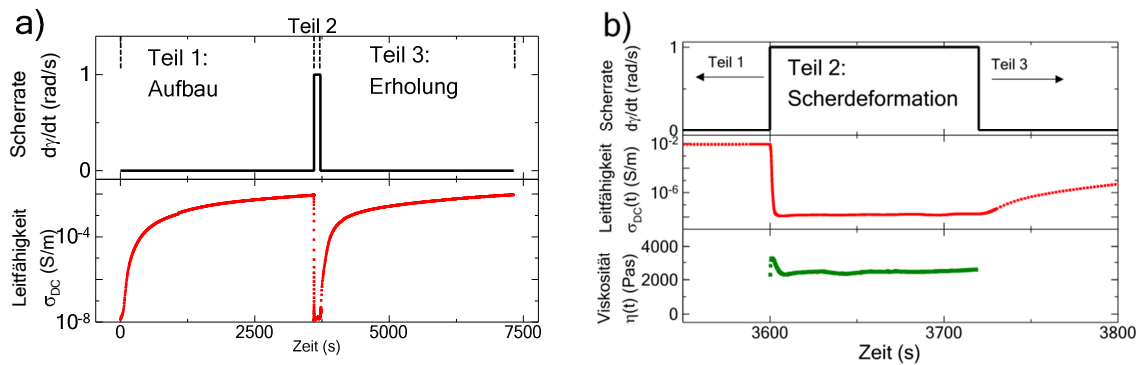


Abbildung 3.4 Dreiteiliges Messprogramm Bestimmung rheoelektrischen Messaufbau a) Aufbau und Erholung b) Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität während der Scherung für 3 Ma.% Ruß XE2 in PC

Im Anschluss an die drei Prozessschritte wurde ein weiterer Prozessschritt (*Scherratenvariation*) zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und der transienten Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate angehängt. Dazu wurden nach dem Schritt der Erholung die beiden Messgrößen für sechs Scherraten ($0,01 \text{ s}^{-1}$, $0,02 \text{ s}^{-1}$, $0,05 \text{ s}^{-1}$, $0,1 \text{ s}^{-1}$, $0,2 \text{ s}^{-1}$, $0,5 \text{ s}^{-1}$ und 1 s^{-1}) für jeweils 60 s Scherzeit in aufsteigender Reihenfolge erfasst.

Dieses Messprogramm wurde auf alle hergestellten Komposite angewendet, um einen Vergleich zwischen den verschiedenen Materialien zu ermöglichen.

Für die Messungen der anisotropen elektrischen Leitfähigkeit mit Fingerelektroden wurden die Prozesszeiten der einzelnen Messschritte verlängert. Die Prozesszeit des Aufbaus wurde auf 2 Stunden und die Zeit der Erholung auf 14 Stunden erhöht.

3.1.4 Bildgebende Verfahren, Elektronenmikroskopie

Die Morphologie der hergestellten Komposite wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an ultradünnen Schnitten bestimmt. Für die Messungen wurde das Elektronenmikroskop *EM 10* (Carl Zeiss AG, Deutschland) verwendet, welches mit einer Beschleunigungsspannung von max. 60 kV arbeitet. Die Proben wurden aus dem Inneren der gepressten Platten entnommen und mit einem Ultramikrotom *Ultracut UCT* (Leica Microsystems, Deutschland) unter Raumtemperatur, mit einer Diamantklinge bei einer Schnittgeschwindigkeit von 6 mm/s zu 50 nm dicken Schnitten präpariert. Aus den erhaltenen Bildern wurde die Größenverteilung der Füllstoffe mit der Software *ImageJ* ermittelt. Dazu wurden die TEM Aufnahmen in eine binäre Farbdarstellung (Schwarz und Weiß) umgewandelt und die Füllstoffe mit verschiedenen geometrischen Formen angepasst. Für Rußpartikel wurden Kreise und für CNT Partikel Ellipsen zur Anpassung verwendet. Aus den erhaltenen Daten wurden der mittlere Durchmesser der Partikel, das Aspektverhältnis und die bedeckte Fläche ermittelt. Ein Beispiel für die Auswertung der Daten ist für ein Ruß-Komposit im Anhang gezeigt.

Die Analyse der Füllstoffpartikel ohne polymere Matrix erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Für die Aufnahmen wurde ein *Ultra Plus-REM* (Carl Zeiss AG, Deutschland) verwendet und für die Bildgenerierung ein Sekundärelektronendetektor eingesetzt. Diese Aufnahmen wurden am IPF Dresden vorgenommen.

Für die Untersuchung des Leitungsnetzwerks von Kompositen im REM wurden zusätzlich Kryobrüche der Proben unter flüssigem Stickstoff hergestellt. Gegenüber der üblichen Probenpräparation wurden die Proben nicht mit leitfähigem Material beschichtet, sondern nur über die Unterseite zum Probenhalter geerdet. Im REM wird die Oberseite der Probe durch den Elektronenstrahl aufgeladen. Da die Probenunterseiten geerdet sind, kann die Ladung nur abfließen, wenn eine elektrische Leitfähigkeit durch die Probe dies ermöglicht. Durch die Aufladung der Probe kommt es zu einem Ladungskontrast, der für die Bildgebung verwendet werden kann. Mit diesem Ladungskontrastmodus (engl. *Charge-Contrast-Mode*) wurden die verschiedenen Proben im Hinblick auf die Morphologie des elektrischen Leitungsnetzwerks untersucht^[96-98]. Der resultierende Kontrast ist zudem von vielen zusätzlichen Faktoren abhängig, z. B. von der Beschleunigungsspannung oder dem Abstand zwischen Strahlaustritt und Probe. Die Untersuchungen der Ruß-Komposite erfolgten an einem REM *MERLIN Compact* (Carl Zeiss AG, Jena Deutschland) bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und die Messung an gemischten CNT/Ruß-Kompositen erfolgte mit einem *Ultra Plus-REM* am IPF Dresden.

3.1.5 Ergänzende Messverfahren (DSC , GPC, SAXS)

Zur Untersuchung von thermischen Übergängen des verwendeten Polycarbonats, insbesondere des Glasübergangs und dem Einfluss der Füllstoffe auf diesen, wurden Messungen mittels

Differenzenkalorimetrie (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) durchgeführt. Weiterhin wurde überprüft, ob die Füllstoffe als Nukleationskeime eine Kristallisation des Polycarbonats hervorrufen. Für die Messungen wurden jeweils drei Heiz- und Kühlrampen mit einer Heizrate von je 10 K/min zwischen 25 °C und 230 °C aufgenommen. Die Daten wurden mit einem DSC 7 (Perkin Elmer) aufgenommen, das mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühltem Messkopf ausgerüstet ist. Es wurde kein Hinweis auf eine Kristallisation des Polymers gefunden. Die Auswertung der Glasübergangstemperatur von PC ist im Anhang angefügt.

Das Molekulargewicht des Polycarbonats wurde mittels *Größenausschlusschromatographie* (GPC) bestimmt. Dazu wurde das Polycarbonat in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit der GPC (Silikagel-Trennsäule) die Verteilung der Molekulargewichte ermittelt. Um den Molekularabbau des Polycarbonats bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurde eine Probenserie untersucht, die jeweils unter Stickstoff und Druckluft für 2 h und 4 h bei einer Temperatur von 230 °C im Rheometer gelagert wurde. Innerhalb von 4 h unter Stickstoff und Druckluft gab es keinen messbaren Einfluss auf das Massenmittel der Molmasse. Die Untersuchungen wurden für CNT und Ruß-Komposite in PC wiederholt, wobei die Komposite erneut in THF gelöst wurde und die Füllstoffe vor der Messung ausfiltriert wurden. Bei diesen Messungen war kein Einfluss der Messzeit bei der Temperatur von 230 °C im Rheometer auf das Massenmittel der Molmasse zu beobachten. Ein starker molekularer Abbau wurde jedoch durch den Verarbeitungsprozess des Compoundierens festgestellt. Das PC-Granulat hatte vor der Compoundierung ein mittleres Molekulargewicht von $3,4 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$, welches durch den Verarbeitungsprozess auf $2 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ reduziert wurde. Da alle untersuchten Proben unter den gleichen Verarbeitungsbedingungen hergestellt wurden, ist dieser Abbau bei allen Kompositen vorhanden. Ein molekularer Abbau des Polycarbonats während der Messungen im Rheometer ist zu vernachlässigen.

Zur Untersuchung der Füllstofforientierung in Kompositen wurden Proben mit Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. *Small-Angle-Xray-Scattering*, SAXS) untersucht. Die Messungen wurden von der Arbeitsgruppe Stühn (TU Darmstadt) durchgeführt. Der Messaufbau besteht aus einer CuK_α -Röntgenquelle, deren Strahl mittels drei Kollimatoren zu einem Punkt fokussiert wird. Die Probe wird senkrecht vom Strahl getroffen und die gestreute Röntgenintensität mit einem 2-D Detektors in Abhängigkeit des Streuvektors aufgezeichnet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Probe wurde eine gepresste Platte mit 10 Ma.% GNP in PC verwendet. Details des Messaufbaus sind beispielsweise in den Quellen^[99, 100] dargestellt.

3.2 Materialsysteme, Präparation und Charakterisierung

Im folgenden Abschnitt soll auf die verwendeten Materialien und Präparationsmethoden eingegangen werden. Dabei werden die morphologischen Eigenschaften der Füllstoffe und einige charakteristische Materialparameter dargestellt.

3.2.1 Matrixpolymer: Polycarbonat

Polycarbonat (PC) ist ein amorpher Thermoplast, der aufgrund seiner hohen optischen Transparenz in vielen Produkten verwendet wird, beispielsweise als optischer Datenträger. **Abbildung 3.5** zeigt die chemische Struktur.

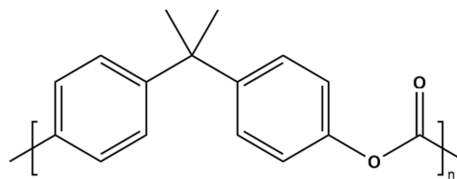


Abbildung 3.5: Chemische Struktur von Polycarbonat

Polycarbonat zeichnet sich durch eine besonders niedrige elektrische Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$ in der polymeren Schmelze (230 °C) aus. Dies ist für die leitfähigkeitsbezogene Untersuchung von Kompositen eine entscheidende Eigenschaft, da die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit bei der Zugabe von leitfähigen Füllstoffen über einen weiten Bereich gemessen werden können. Viele andere Polymere, beispielsweise Polyamid 6, haben eine in der Schmelze um viele Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit, die die Leitfähigkeit des Füllstoffsystems übersteigen kann, besonders für kleine Füllstoffkonzentrationen. Die elektrische Leitfähigkeit wird dabei von beweglichen Ionen hervorgerufen, wobei die ionische Leitfähigkeit von der Ladung, der Konzentration und der Mobilität der Ionen abhängig ist. Die ionische Leitfähigkeit wird dabei beispielsweise durch Verunreinigungen oder Katalysatorreste hervorgerufen, die aus dem Herstellungsprozess stammen^[29, 101]. Im Glaszustand liegt die elektrische Leitfähigkeit mit $2 \cdot 10^{-15} \text{ S/m}$ um weitere sechs Größenordnungen niedriger, da der Ladungstransport von Ionen gehemmt ist.

Ein weiterer Vorteil von Polycarbonat ist die Eigenschaft, dass dieses Polymer beim Abkühlen aus der Schmelze nicht kristallisiert und kein Einfluss von Umlagerungsprozessen durch die Polymerketten beim Abkühlen auftritt^[67, 102]. Polycarbonat eignet sich zudem zur Einarbeitung von kohlenstoffbasierten Füllstoffen, da insbesondere bei CNT-Kompositen nach dem Schmelzmischen ein im Vergleich zu anderen Thermoplasten (z.B. Polypropylen) hoher Anteil der ursprünglichen Füllstoffagglomerate im Polymer verteilt wird^[103, 104].

Für die Experimente wurde als Polycarbonat das Produkt *Makrolon 2600* (Bayer Material Science, Deutschland) ausgewählt. Dies ist ein im Vergleich zu anderen Polycarbonaten kurzkettiger Typ mit einem Molekulargewicht von $3,3 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$, einer geringeren Viskosität in der Schmelze und ist für

die Verarbeitung mittels Spritzguss geeignet. Die Dichte bei Raumtemperatur beträgt laut Hersteller $1,2 \text{ g/cm}^3$. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde mittels DSC bestimmt und liegt bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Messungen zum Glasübergang und zum Molekulargewicht befinden sich im Anhang.

3.2.2 Füllstoffe und deren Eigenschaften

3.2.2.1 Kohlenstoffnanoröhrchen, Carbon Nanotubes (CNT)

Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. Carbon Nanotubes, CNT) sind ein Allotrop des Kohlenstoffs mit einer zylindrischen Geometrie und einem hohen Aspektverhältnis. Die Entdeckung der CNT wird SUMIO IJIMA zugeschrieben, der 1991 erstmals den Herstellungsweg und die Beschreibung von CNT demonstrierte^[105]. Erste Aufnahmen von CNT wurden jedoch bereits 1952 von RADUSHKEVICH et al. veröffentlicht^[106].

Es gibt verschiedene Typen von CNT, die sich in ihren Eigenschaften deutlich unterscheiden. Sind sie aus einer einzelnen aufgerollten Graphenschicht aufgebaut, so werden sie als einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNT) bezeichnet. Die elektrischen Eigenschaften der SWCNT sind von der Chiralität abhängig, beschrieben durch den chiralen Vektor entlang der Kohlenstoffbindungen im hexagonalen Gitter der Graphenschicht. Die SWCNT können in Abhängigkeit der Chiralität metallisch leitend („chiral“ und „armchair“ Konfiguration) oder halbleitend („zig-zag“ Konfiguration) sein^[107, 108].

Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT) bestehen aus vielen aufgerollten Graphenschichten. Der Leitfähigkeitsmechanismus ist entlang der CNT über die Überlappung der π -Orbitale und zwischen den Wänden über Tunnelprozesse gewährleistet^[107, 109]. Zum Ladungstransport entlang der MWNT tragen mehr als acht Schichten bei^[110]. Gegenüber anderen kohlenstoffbasierten Füllstoffen zeigen MWNT herausragende mechanische und elektrische Eigenschaften. An einzelnen CNT wurde eine elektrische Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^3 \text{ S/m}$, ein Elastizitätsmodul im Bereich von 0,41 TPa bis 4,15 TPa und ein Biegemodul von 14 GPa festgestellt^[111-114]. Bei der Herstellung von MWCNT, entstehen abhängig vom verwendeten Verfahren Defekte in den MWCNT, die zu einer signifikanten Verschlechterung dieser Eigenschaften führen^[113].

Für die Herstellung von CNT sind verschiedene Verfahren bekannt^[115, 116]. Bei der Laserverdampfung (laser-ablation) wird ein Graphittarget in einer Kammer durch einen Laser verdampft. Bei etwa $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich unter Zugabe von Nickel- und Kobalt- Katalysatoren CNT. Dieses Verfahren bildet eine Alternative zum Lichtbogenverfahren (arc-discharge), bei dem eine Graphitanode und -kathode bei hoher Spannung auf eine Entfernung gebracht werden, bei der sich ein Lichtbogen zwischen beiden ausbildet. Die Anode verdampft im Prozess. Auf der mit Katalysatoren beschichteten Kathode lagern sich CNT und andere Kohlenstoffverbindungen ab. Diese Techniken werden zunehmend durch einen kontinuierlichen Gasphasenabscheidungsprozess abgelöst, bei dem MWCNT aus den Zersetzungsprodukten von Kohlenstoffmonoxid in einer Kammer bei hohen Temperaturen gebildet

werden. Alternativ können ausgerichtete CNT mit einer hohen Packungsdichte durch Aufwachsen auf Substraten mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung erzeugt werden.

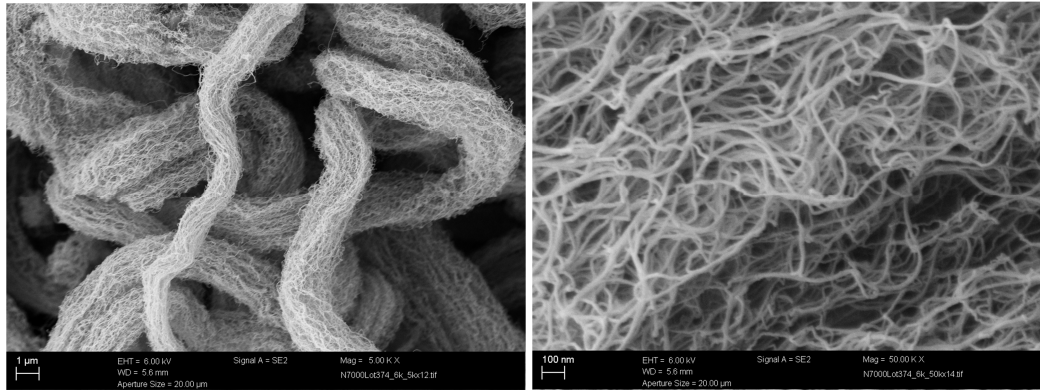


Abbildung 3.6 REM-Aufnahmen mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren vom Typ N7000. Die Bilder wurden aufgenommen am IPF Dresden.

In dieser Arbeit werden mehrwandige CNT des Typs N7000 (Nanocyl, Belgien) verwendet. Der Hersteller gibt einen mittleren Durchmesser von 9,5 nm und eine mittlere Länge von 1,5 µm an, was einem Aspektverhältnis von ~1:150 entspricht. Die spezifische Oberfläche ist mit 250 – 300 m²/g angegeben^[117]. In **Abbildung 3.6** sind REM-Aufnahmen dieser verwendeten CNT dargestellt. In der linken Aufnahme sind die Überstrukturen zu erkennen, die bei der Herstellung entstehen. Innerhalb der primären Agglomerate bilden die CNT eine strangartige Struktur, in der die einzelnen CNT verknäult vorliegen (rechte Aufnahme). Aufgrund dieser verzweigten Struktur stellt die Vereinzelung der CNT in einer Polymermatrix eine große Herausforderung für den Verarbeitungsprozess dar.

3.2.2.2 Leitruß, Carbon Black (CB)

Leitruß oder engl. Carbon Black (CB) ist eine fraktale, elektrisch leitfähige Struktur aus Kohlenstoff, die z.B. durch das Furnace-Black-Verfahren erzeugt wird^[118]. Als Ausgangsmaterial werden meist Kohlenwasserstoffe eingesetzt, welche bei Temperaturen über 1400 °C pyrolysiert werden. Ein nachfolgender Abkühlschritt führt zur Verbindung der Kohlenstoffe unter Einsatz von Katalysatoren. Durch Einleiten von Wasser, welches bei den hohen Temperaturen verdampft, wird eine poröse Struktur erzeugt. Mit diesem Verfahren bilden sich kugelförmige Primärpartikelteilchen in der Größenordnung von 5 bis 50 Nanometern, die sich wiederum zu verzweigten, fraktalen Aggregaten fest verbinden. Mehrere dieser Aggregate lagern sich zusammen und bilden als Überstruktur Agglomerate. Diese hierarchische Struktur ist in **Abbildung 3.7** dargestellt. Die poröse und fraktale Struktur der Aggregate kann sich durch unterschiedliche Prozessbedingungen im Herstellungsverfahren oder der Verwendung verschiedener Katalysatoren deutlich unterscheiden.

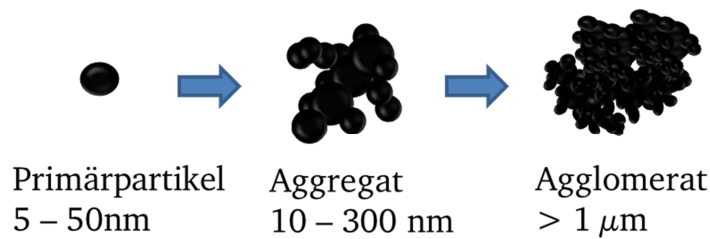


Abbildung 3.7 Schematische Darstellung der hierarchischen Struktur von Ruß

Die Beschreibung der Rußaggregate stellt ein oft diskutiertes Problem dar. Die Durchmesser der Primärpartikel und die Durchmesser der Aggregate sind in vielen Fällen nicht ausreichend für eine vollständige Beschreibung, da sie nicht die Fraktalität, Strukturierung oder die Porosität des Materials wiedergeben. Ein Maß für die Strukturierung eines Rußes ist die spezifische Oberfläche, die über die Gasadsorption von Stickstoff nach der Methode von BRUNAUER-EMMET-TELLER (BET-Messung) bestimmt wird^[119]. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Struktur ist die ÖladSORPTION der Rußpartikel. Dazu wird zu den Partikeln ein Öl hinzugefügt, meist Dibutylphthalat (DBP-Adsorption), und die Menge des Öls bestimmt, bei der die Viskosität unter konstanter Scherung maximal wird. Ein Zusammenhang zwischen beiden Größen ist experimentell nicht nachgewiesen, da einige Poren zwar für Stickstoff zugänglich sind, jedoch nicht für das verwendete Öl^[120].

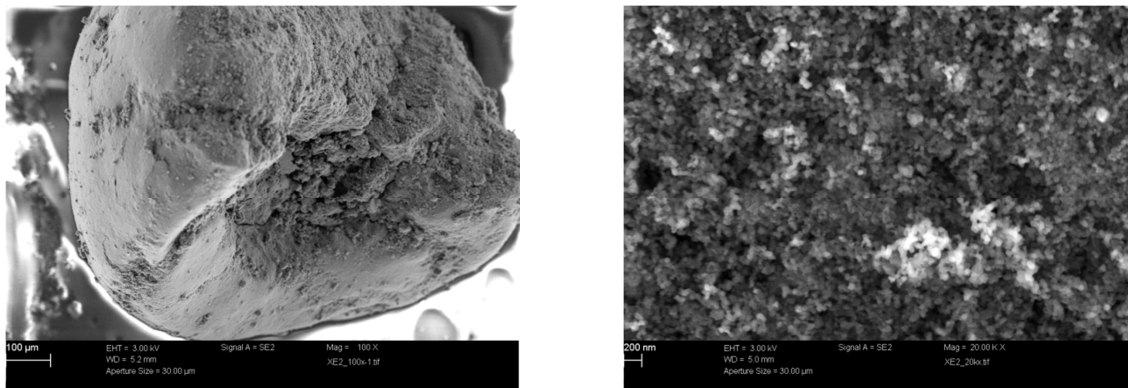


Abbildung 3.8 REM-Aufnahmen des Ruß XE2. Die Bilder wurden aufgenommen am IPF Dresden.

Weiterführende Bestimmungen der fraktalen Struktur sind über Röntgenkleinwinkelstreuung möglich. Hier kann über die Abhängigkeit zwischen Streuvektor und Intensität die Oberflächenfraktalität, die die Rauigkeit der Partikel beschreibt, und die Massenfraktalität, die die Porosität des Partikelnetzwerkes wiedergibt, analysiert werden^[121].

In dieser Arbeit werden drei verschiedenen Rußtypen verwendet, deren spezifische Oberfläche sich deutlich voneinander unterscheiden. Eine Übersicht über die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Typen ist in **Tabelle 6** dargestellt. Alle Ruße sind kommerziell erhältliche Typen der Firma *Orion Engineered Carbons* (Deutschland).

Tabelle 6 Verwendete Rußtypen und charakteristische Größen

Typ	spezifische Oberfläche (BET-Messung) (m ² /g)	Primärpartikelgröße (nm)	Ölabsorption (DBP) ml/100g
Pintex XE2	910	30	380
Printex P300	80	27	66
Printex L6G	250	18	123

3.2.2.3 Graphennanoplättchen (GNP)

Graphennanoplättchen sind ein Allotrop des Kohlenstoffs mit einer plättchenförmigen Geometrie, einer lateralen Ausdehnung im Bereich von Mikrometern und einer Dicke im Nanometerbereich. Sie bestehen aus mehreren Graphenschichten, die jeweils eine Schichtdicke von 0.336 nm haben. Die Herstellung und Eigenschaften großflächiger GNP und insbesondere die einzelner Graphenschichten sind aktuell Gegenstand der Forschung, da diese Materialien zu neuen Anwendungen in der Elektronik, Sensorik, in der Katalyse oder bei der Energiespeicherung führen könnten^[122-127].

Für die Herstellung gibt es zwei Möglichkeiten: *Bottom-up* und *Top-Down* Prozesse. Für Ersteres werden Graphenschichten über epitaktisches Wachstum von Graphenschichten auf Metallsubstraten mittels Gasphasenabscheidung (CVD) von Kohlenwasserstoffen, durch thermische Zersetzung von Siliziumcarbid oder dem mechanischen Abtrennen einzelner Schichten von Graphit erhalten^[128-133]. Mit weiterentwickelten Verfahren wie der Pyrolyse von Natrium-Ethanol-Mischungen oder organischer Synthese von speziellen Molekülbausteinen für CVD-Verfahren lassen sich einzelne definierte Graphenschichten herstellen^[134-136]. Die Herstellung in diesen *Bottom-up*-Verfahren ist jedoch mit großem technischem und finanziellem Aufwand verbunden und solche Materialien sind daher für den Einsatz als Füllstoff in Kompositen bisher nur bedingt geeignet.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von GNP ist die Spaltung von Graphitoxid^[137-140]. In diesem *Top-Down* Verfahren wird das Graphitoxid unter thermischer Belastung von etwa 145-325°C verpufft und dabei die Graphitoxidschichten aufgesprengt^[141]. Durch nachfolgende Schritte wie Reduktion und Zermahlen werden plättchenförmige Graphitstrukturen gewonnen, die aus einer geringen Anzahl von Schichten und einer Dicke im Bereich von wenigen Nanometer bestehen. Der Nachteil dieser Verfahren ist jedoch die Abhängigkeit von der Beschaffenheit des verwendeten Ausgangsmaterials. Die speziellen elektrischen Eigenschaften einzelner Graphenschichten, wie beispielsweise eine hohe Elektronenbeweglichkeit, sind stark von der Anzahl der Schichten abhängig, da die elektrischen Strukturen benachbarter Schichten sich gegenseitig beeinflussen^[142]. Schon bei zehn oder mehr Schichten sind die elektrischen Eigenschaften von GNP und Graphit nicht mehr zu unterscheiden^[142, 143]. Materialien, die über einen *Top-Down* Prozess erhalten werden, sind jedoch, im Vergleich zu *Bottom-up* Prozessen, deutlich preisgünstiger. Bei der Einarbeitung der GNP in das Polymer durch

Schmelzemischen gewährleistet die höhere Anzahl der Schichten eine größere Biegesteifigkeit. Somit sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Plättchen während der Verarbeitung aufgerollt werden oder zu zerbrechen. Die Auswirkung der Struktur der GNP auf die elektrischen Eigenschaften und die Veränderungen während des Verarbeitungsprozesses sind jedoch zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht vollständig untersucht.

In dieser Arbeit wurde der kommerzielle Typ xGnP[®]-Grade M-15 (XG Sciences, USA) verwendet. Die Partikel haben nach Herstellerangaben einen mittleren Durchmesser von 15 μm und eine Dicke von etwa 6 bis 8 nm, was etwa 20 Graphenschichten entspricht^[144]. Der verwendete Typ wird damit als GNP klassifiziert. Die spezifische Oberfläche beträgt 120 bis 150 m^2/g (BET-Messung). In **Abbildung 3.9** ist eine REM-Aufnahme eines Füllstoffagglomerats dargestellt. Bei höherer Auflösung lassen sich die Flächen der Plättchen erkennen, deren laterale Ausdehnung vor dem Verarbeiten mehrere Mikrometer beträgt.

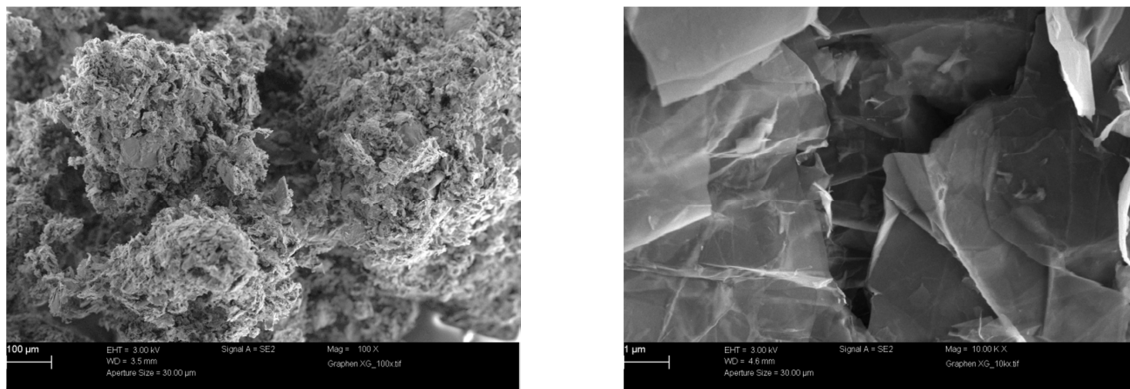


Abbildung 3.9 REM-Aufnahmen der Graphennanoplättchen vom Typ xGnP[®]-Grade M-15. Die Bilder wurden am IPF Dresden aufgenommen.

3.2.2.4 Anorganische Füllstoffe: Glaskugeln (GK), Glasfasern (GF)

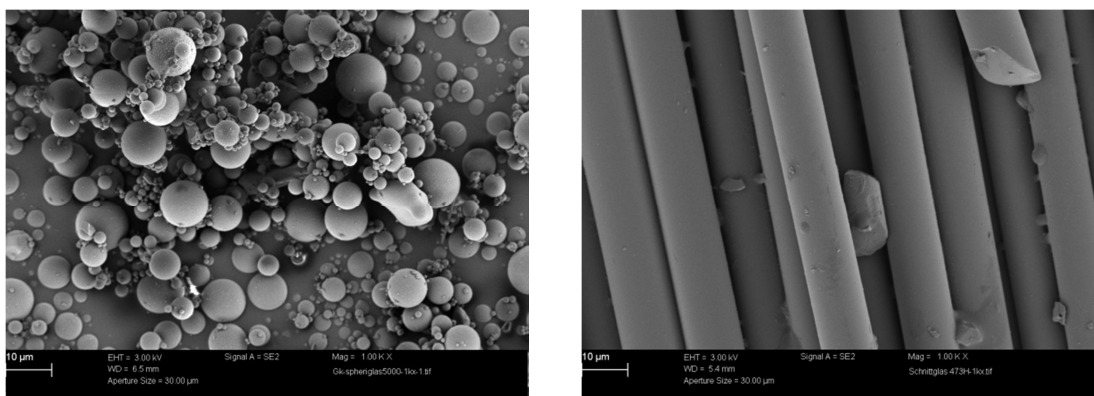


Abbildung 3.10 REM-Aufnahmen der anorganischen Füllstoffe: a) Vollglasperlen Spheriglass 5000, b) Schnittglas vom Typ 473H. Die Bilder wurden am IPF Dresden aufgenommen.

Als eine Alternative zu Füllstoffsystemen die nur leitfähige Komponenten enthalten, wurden auch Füllstoffsysteme mit einer leitfähigen und einer nicht leitfähigen anorganischen Komponente untersucht. Es wurden zwei verschiedene anorganische Füllstoffe mit einer sphärischen und

zylindrischen Geometrie verwendet. Als sphärischer Füllstoff wurden die kugelförmigen Vollglasperlen *Spheriglass 5000* (Potters Europe) verwendet. Aus REM-Aufnahmen der Glaskugeln folgt, dass diese einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 12 μm besitzen. Weiterhin wurden Glasfasern *Schnittglas 473 H* (Taiwan Glass Industry Corporation) verwendet. Die Schnittglasfasern weisen laut Hersteller eine mittlere Länge von 4,8 mm und einen mittleren Durchmesser von 11 μm auf. Durch die Verarbeitung im Microcompounder wird die mittlere Länge der Glasfasern auf etwa 100 μm verkürzt^[145]. In **Abbildung 3.10** sind REM-Aufnahmen der beiden Füllstoffe dargestellt.

3.2.3 Herstellung der Proben: Schmelzemischen, Heißpressen und Probenübersicht

Die verschiedenen Komposite wurden mittels Schmelzemischen durch einen Microcompounder DSM Xplore 15 (DSM Resolve, Niederlande) hergestellt. Dies ist ein horizontal angeordneter, gleichsinnig drehender konischer Doppelschneckenextruder mit einem Füllvolumen von 15 cm³. Durch die Scherkräfte der Doppelschnecken werden die Füllstoffe in der polymeren Schmelze dispergiert. Nach dem Durchlaufen des Mischaggregats fördern die Schnecken die Schmelze durch eine Umgehung erneut ins Aggregat. Somit zirkuliert die Schmelze, bis sie durch einen Auslass als Strang mit einigen Millimetern Durchmesser abgenommen wird. Die Materialien wurden durch wechselseitiges Einfüllen von Polymergranulat und des Füllstoffs in den vorgeheizten, laufenden Compounder eingebracht. Als Mischzeit wurde die Verweilzeit der Schmelze nach vollständigem Einfüllen der Materialien definiert. Als Prozessparameter ergeben sich damit die Drehzahl der Schnecken, die gleichzeitig auch die Durchflussrate definiert, die Mischtemperatur und die Mischzeit. Für alle Komposite wurde eine Mischzeit von 5 min, eine Mischtemperatur von 280 °C bei einer Drehzahl von 250 U/min gewählt. Diese Bedingungen gewährleiten, vor allem bei CNT-Kompositen, ein gutes Verhältnis zwischen Dispergierung der CNT, bei gleichzeitig geringer Verkürzung der CNT-Länge durch die hohen Scherkräfte und möglichst geringem molekularen Abbau des PC^[146].

Die compoundierten Stränge wurden mit einer Heißpresse vom Typ *PW40EH* (Paul-Otto Weber GmbH, Deutschland) zu kreisrunden Platten verarbeitet. Die Dicke der gepressten Platten lag dabei zwischen 500 μm und 1 mm. Die Stränge wurden dafür auf Edelstahlformen positioniert, die auf 250 °C vorgeheizt wurden und mit PTFE-Folie als Trennschicht abgedeckt waren. Nach einer Vorheizzeit von 2 min wurden die Pressbacken mit einer Geschwindigkeit von 6 mm/min bei einer maximalen Kraft von 50 kN zusammengefahren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Trennfolien entfernt und die Probekörper entnommen. Um eine Agglomeration der Füllstoffe in der polymeren Schmelze während des Pressvorgangs zu vermeiden, wurden die Pressbedingungen so gewählt, dass eine möglichst kurze Verweilzeit in der Presse gewährleistet ist. Bei kombinierten Füllstoffsystemen mit anorganischen Anteilen mussten die Pressbedingungen angepasst werden. Für Komposite mit Vollglasperlen wurde die Vorheizzeit auf 2,5 min und bei Proben mit Glasfasern auf 9 min verlängert. Weiterhin wurde die Presstemperatur für Komposite mit Glasfasern und Glaskugeln auf 270 °C erhöht. Alle bis hier genannten Schritte wurden am IPF (AG Dr.-Ing. P. Pötschke) in Dresden durchgeführt.

Weitere Untersuchungen bei der Herstellung der Proben und z. B. die Dispergiergüte dieser Systeme in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen sind in ^[145] dargestellt.

Für Messungen mit der elektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie, wurden runde Proben mit einem Durchmesser von 26 mm aus den gepressten Platten ausgestanzt. Zur Kontaktierung wurden beidseitig auf die Probe kreisförmige Elektroden mit einem Durchmesser von 20 mm aus Gallium-Indium-Zinn (Galinstan, Geratherm Medical AG) aufgebracht und die Probe mittels zwei 20 mm Messingplatten kontaktiert. Dieser Aufbau wurde in die dielektrische Messzelle eingelegt und bei Raumtemperatur von 23 °C und 50 %±10% relativer Luftfeuchte (Normklimaraum) bei Frequenzen zwischen 10⁻² Hz und 10⁶ Hz gemessen. Die Elektroden wurden danach mit Isopropanol entfernt.

Für die Messungen im rheoelektrischen Messaufbau wurden die Proben zunächst für 90 min bei 120 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Der Masseverlust durch die entzogene Feuchtigkeit lag im Mittel bei 0,02 %. Das Rheometer wurde vor der Messung für mindestens eine Stunde bei 230 °C temperiert. Die getrocknete Probe wurde auf die Elektrodenhalter aufgelegt und die Elektroden für den beidseitigen Kontakt zusammengefahren. Die thermische Ausdehnung der Probe wurde beim Aufheizen durch Auseinanderfahren der Probenhalter kompensiert. Dieser Vorgang ist nach etwa 2 min abgeschlossen. Durch erneutes Zusammenfahren der Elektrodenhalter wurde eine Anpresskraft zwischen 0,08 N und 0,4 N eingestellt, die einen guten Kontakt der Ringelektroden mit der Kompositschmelze über den Messverlauf garantieren soll. An diesem Zeitpunkt wurde das in Abschnitt 3.1.3.2 beschriebene Messprogramm gestartet.

Zur Umrechnung der massebezogenen Füllstoffkonzentrationen in Volumenkonzentrationen wurden die von den Herstellern kommunizierten Dichten von CNT und Ruß von 1,8 g/cm³ verwendet. Diese liegen in der Größenordnung von Dichtemessungen an CNT Aerosolen, bei denen eine mittlere Dichte von 1,74 g/cm³ ± 0,16 g/cm³ gefunden wurde. Für Ruße sind Dichten zwischen 1,84 g/cm³ und 2,06 g/cm³ in der Literatur bekannt^[147, 148]. Aus den Datenblättern der verwendeten anorganischen Füllstoffe folgt für Glasfasern und Glaskugeln eine Dichte von 2,6 g/cm³. Die Angaben der Füllstoffkonzentration sind in dieser Arbeit in Massenkonzentrationen angegeben, da bei der Herstellung der Komposite die Masse des verwendeten Füllstoffs eine direkt messbare Größe ist. Die Bestimmung der Dichte des Füllstoffs als granulares Medium oder im hergestellten Komposit ist problematisch und führt zu zusätzlichen Fehlern durch benötigte Annahmen^[149].

Abschließend ist in **Tabelle 7** eine Übersicht über alle hergestellten und untersuchten Komposite gegeben.

Tabelle 7 Übersicht der hergestellten Komposite

Füllstoffsysteme mit einem Füllstoff	Füllstoffkonzentration
Carbon Nanotubes (CNT)	0,25 – 5 Ma. %
Ruß XE2	1 – 10 Ma. %
Ruß L6G	4,7 – 19,3 Ma. %
Ruß P300	4 – 15 Ma. %
Graphennanoplättchen (GNP)	2 – 20 Ma. %
Kombinierte Füllstoffsysteme	Füllstoffkonzentration
CNT/Ruß XE2 25/75	1 – 5 Ma. %
CNT/Ruß XE2 50/50	1 – 5 Ma. %
CNT/Ruß XE2 75/25	1 – 5 Ma. %
GNP/Ruß L6G 50/50	1 – 10 Ma. %
Glaskugeln/CNT	0,25 – 4 Ma. %
Glasfasern/CNT	0,25 – 4 Ma. %

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an den verschiedenen Kompositen dargestellt. Zunächst werden die Untersuchungsergebnisse der Eigenschaften der polymeren Polycarbonatmatrix erläutert. Im zweiten Abschnitt werden dann die Eigenschaften von Kompositen mit jeweils einem Füllstoff diskutiert und Unterschiede zwischen den verschiedenen Kohlenstoffallotropen aufgezeigt. Zunächst muß dafür der Ausgangszustand der Komposite nach der Herstellung durch Untersuchungen der Füllstoffmorphologie und der elektrischen Eigenschaften im festen Zustand (glasartig eingefroren) ermittelt werden. Mit rheoelektrischen Experimenten in der polymeren Schmelze lassen sich der Aufbau und die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks untersuchen. Durch Scherung werden dabei gezielt definierte Zustände erzeugt, die durch stationäre Werte der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität charakterisiert sind. Im dritten Abschnitt dieses Kapitels werden kombinierte Füllstoffnetzwerke mit den gleichen Methoden untersucht um vergleichbare Eigenschaften zu bestimmen. Die gesamten Ergebnisse sind im vierten Abschnitt zusammen dargestellt, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Füllstoffsysteme aufzuzeigen. Anhand des Agglomerationsmodells und mit Hilfe von Mischungsregeln werden dann die Eigenschaften kombinierter Systeme beschrieben und bewertet.

4.1 Charakterisierung von Polycarbonat (PC)

In allen nachfolgend beschriebenen Experimenten wird Polycarbonat (PC) als Matrixpolymer verwendet. Um die verschiedenen Einflüsse der Füllstoffe auf die dielektrische Funktion des PC voneinander zu trennen, werden zunächst die Untersuchungen der reinen Polymermatrix beschrieben. Ein elektrisches Wechselfeld führt neben einem Ladungstransport von Ionen bei Polymeren zu einer Verschiebung der elektrischen Ladungen in den Atomen und Molekülen gegeneinander. Sind im Polymer permanente Dipole vorhanden, können sich diese entlang des Feldes ausrichten. Bei dieser sogenannten Orientierungspolarisation ist die Ausrichtung abhängig von der Beweglichkeit der vorhandenen Dipole. Basierend auf dem Modell von Debye, beschreibt die empirische HAVRILIAK-NEGAMI-Funktion die Relaxation der Orientierungspolarisation in Abhängigkeit der Frequenz des angelegten Wechselfeldes^[150]:

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{solid} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha})^{\gamma}}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad 0 < \gamma \leq 1, \quad (4.1)$$

Dabei sind α und γ die Parameter, die die Abweichung vom Debye Prozess charakterisieren (für den Debye Prozess gilt $\alpha = \gamma = 1$). Die Relaxationszeit τ beschreibt die Beweglichkeit des vorliegenden Prozesses und ist temperaturabhängig. Sind sowohl die Bewegung der elektrischen Ladungsträger als auch Relaxationseffekte vorhanden, können durch Superposition von komplexer Leitfähigkeit und Relaxationsfunktion beide Prozesse gemeinsam angepasst werden^[151]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{i\omega\varepsilon_0} + \varepsilon_{HN}^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{i\omega\varepsilon_0} + \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{solid} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha})^{\gamma}} \quad (4.2)$$

Für unterkühlte Flüssigkeiten und Polymerschmelzen beschreibt die VFT-Gleichung (VOGEL-FULCHER-TAMANN), die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$ oder die der Viskosität $\eta(T)$ [85, 152-154]:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.3)$$

τ_{∞} ist die Relaxationszeit im Grenzwert für hohe Temperaturen, B ist eine Konstante und T_0 die ideale Glastemperatur oder „Vogeltemperatur“, die etwa 30 – 70 K über der Glastemperatur T_G liegt [29].

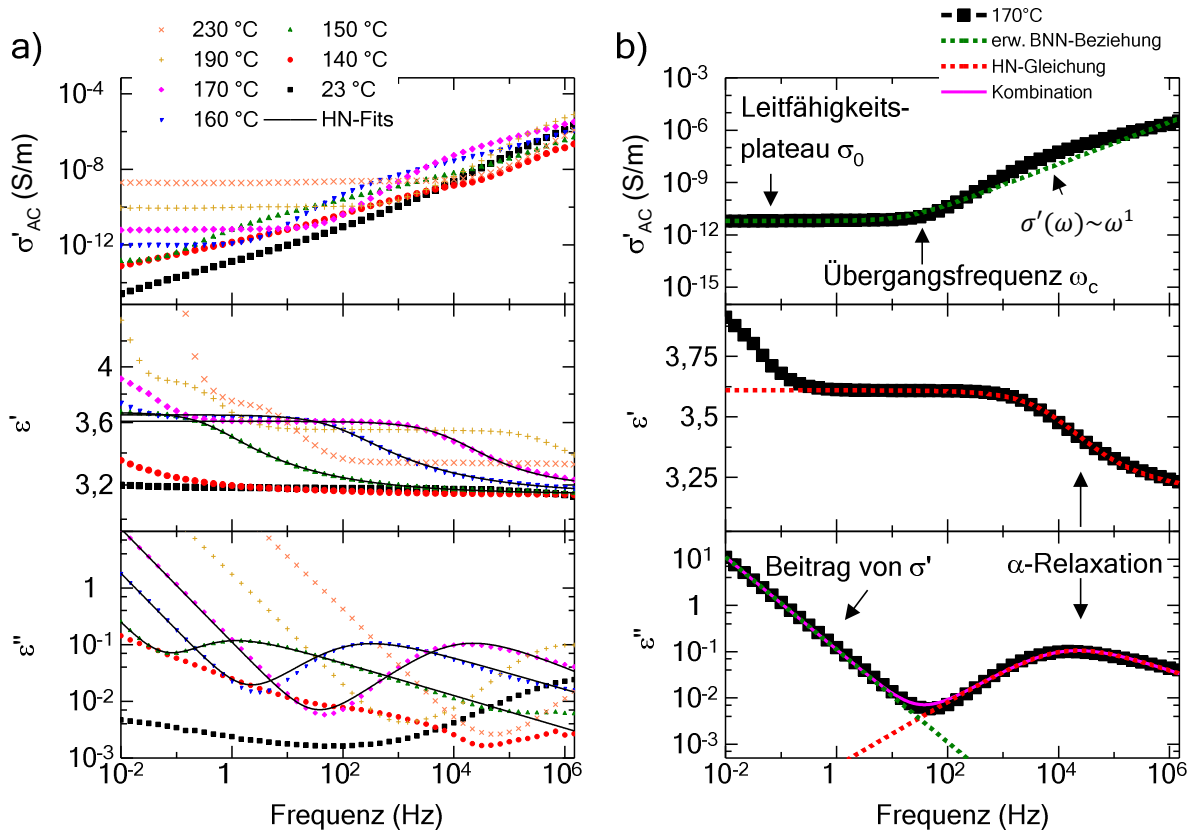


Abbildung 4.1a) Realteil der spezifischen Leitfähigkeit (oben) und dielektrisches Funktion (unten) von Polycarbonat in Abhängigkeit der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung mit der erweiterten HAVRILIAK-NEGAMI-Funktion (Gl. 4.2) dar. **b)** Exemplarische Auswertung einer Messkurve bei 170 °C. Der Realteil der Leitfähigkeit wurde angepasst mit der erweiterten BNN-Beziehung (Gl. 2.17), der Realteil der dielektrischen Funktion mit der HN-Funktion (Gl. 4.1) und der Imaginärteil mit der um die Leitfähigkeit erweiterten HN-Funktion.

Die Messungen an Polycarbonat wurden in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt, um die Eigenschaften des Polymers im Glaszustand, in der polymeren Schmelze und beim Übergang zwischen beiden Zuständen zu untersuchen. In **Abbildung 4.1** sind die temperaturabhängigen Messungen mit der dielektrischen Spektroskopie im Bereich von 23 °C bis 230 °C dargestellt, sowie exemplarisch die Auswertung einer Messung bei 170 °C.

Bei einer Raumtemperatur von 23 °C folgt der Realteil der komplexen Leitfähigkeit einem Potenzgesetz $\sigma'(\omega) \sim \omega$. Dies ist typisch für ein isolierendes Material und ergibt in diesem Frequenzbereich nach Gleichung 3.3 einen konstanten Wert für den Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon''(\omega)$. Der Realteil der dielektrischen Funktion ε' ändert sich über den gemessenen Frequenzbereich bei ansteigender Frequenz nur geringfügig von 3,09 auf 3,14. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε'' liegt bei Frequenzen kleiner als 10^2 Hz bei $5,9 \cdot 10^{-3}$ Hz und ist damit nahe der unteren Messgrenze der dielektrischen Messapparatur. Bei Frequenzen über 10^3 Hz steigt ε'' an, was auf die β -Relaxation des PC zurückzuführen ist, die durch die Bewegung von Phenolgruppen und der Carbonatgruppe hervorgerufen wird^[155, 156].

Ab einer Temperatur von 140 °C steigt ε' für kleine Frequenzen im Bereich von 10^{-2} Hz an. Dieser Anstieg vergrößert sich bei höheren Temperaturen und fällt bei höheren Frequenzen wieder nahezu auf den Wert bei Raumtemperatur ab. Der Imaginärteil ε'' hat bei dem beschriebenen Übergang von ε' ein Maximum. Dieses Verhalten ist typisch für die α -Relaxation, die auch als der dynamische Glasübergang bezeichnet wird. Der Relaxationsprozess wurde mit der erweiterten HAVRILIAK-NEGAMI-Funktion (Gleichung 4.2) bei verschiedenen Temperaturen an die Daten angepasst (**Abbildung 4.1**). Die resultierenden Parameter sind in **Tabelle 8** zusammengefasst.

Tabelle 8 Erhaltene Werte aus der Anpassung der HN-Funktion an die dielektrischen Funktion von PC in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur (°C)	170	160	150
ϵ_{∞}	3,18	3,15	3,15
$\Delta\epsilon$	0,43	0,51	0,52
τ	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$
α	0,70	0,71	0,79
γ	0,59	0,40	0,36
$\sigma_{w \rightarrow 0}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$

Die Relaxationszeiten τ werden mit fallender Temperatur länger, was charakteristisch für einen dynamischen Glasübergang ist. Polycarbonat ist ein Typ-B Polymer, bei dem der permanente Dipol in der Hauptkette fest eingebunden ist^[29]. Die molekularen Bewegungen, die zur α -Relaxation beitragen, sind Segmentbewegungen der Hauptkette.

Für Temperaturen über 150 °C ist ein Anstieg von ε'' mit Verringerung der Frequenz über mehrere Größenordnungen zu beobachten. Dieser Anstieg folgt dem Potenzgesetz $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^{-1}$ und führt in diesem Frequenzbereich nach Gleichung 3.3 zu einem Plateauwert im Realteil der elektrischen Leitfähigkeit. Für höhere Temperaturen steigt der Wert des Plateaus, ebenso wie die kritische Übergangsfrequenz ω_{ξ} . Gemäß der erweiterten BNN-Beziehung (Gl. 2.17) folgt aus diesem

Plateauwert die extrapolierte elektrische Gleichstromleitfähigkeit. Bei einer Temperatur von 230 °C, bei der die rheoelektrischen Experimente durchgeführt wurden, liegt die extrapolierte Gleichstromleitfähigkeit bei $2 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$.

4.2 Füllstoffnetzwerke aus einem Füllstoff

4.2.1 Strukturelle Untersuchungen

Die Morphologie der Komposite ist entscheidend für ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Für die Bewertung der Unterschiede zwischen den Kompositen ist es folglich wichtig, die Struktur des Füllstoffnetzwerkes zu untersuchen, da die Morphologie und die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen deutlich variieren können^[13].

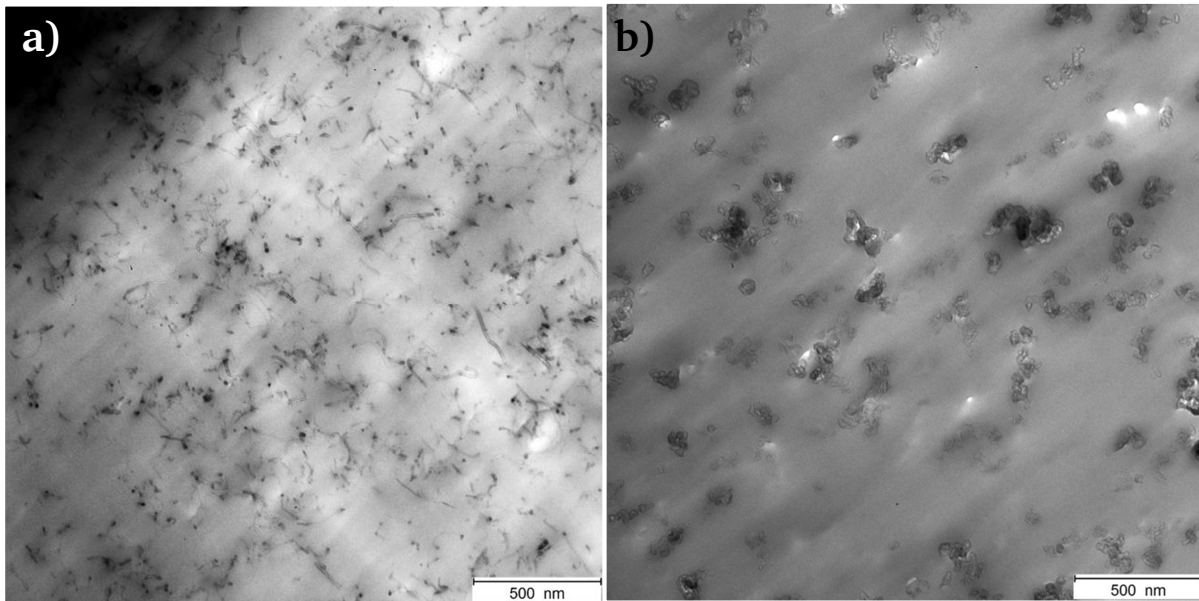


Abbildung 4.2 TEM-Aufnahme eines PC-Komposits mit **a)** 3 Ma.% CNT **b)** 4 Ma.% des Rußes XE2

In **Abbildung 4.2 a)** ist eine typische TEM-Aufnahme eines Komposits mit 3 Ma.% CNT dargestellt. Es sind viele vereinzelte und gleichmäßig verteilte CNT zu erkennen. Die Form der CNT ist wurmartig und gekrümmt. Es ist bekannt, dass die CNT durch bei der Verarbeitung auftretende hohe Scherkräfte signifikant gekürzt werden^[146]. Zur quantitativen Auswertung wurden die CNT, mit der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Prozedur, als Ellipsen angepasst. Die Analyse der Länge der CNT, die im Fall der Ellipsen über die längere Achse definiert ist, ergibt in diesem charakteristischen Ausschnitt eine mittlere Länge von $57 \text{ nm} \pm 63 \text{ nm}$. Es ist allerdings zu erwarten, dass die mittlere Länge der eingearbeiteten CNT größer ist, da bei dem betrachteten Ultradünnschnitt mit einer Dicke von 50 nm die CNT aus dem Bildausschnitt herausragen und die CNT zudem gekrümmt sind. Die bestimmte mittlere Länge stellt damit eigentlich eine Untergrenze für die Länge der CNT dar. Die CNT, die in der Schnittebene ausgerichtet sind, haben eine maximale Länge von bis zu 300 nm. Der Durchmesser der Projektion der CNT liegt im Mittel bei etwa $10 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, was den Angaben des Herstellers entspricht und zu einem Aspektverhältnis von 1:30 führt. Große kompakte Agglomerate, die aus dicht gepackten CNT bestehen, sind nicht zu erkennen. Bei der untersuchten Füllstoffkonzentration von 3 Ma.% sind durchgehende Pfade von CNT über den gesamten Bildausschnitt erkennbar. In diesem Fall liegt eine Netzwerkstruktur über der Perkolkationskonzentration vor.

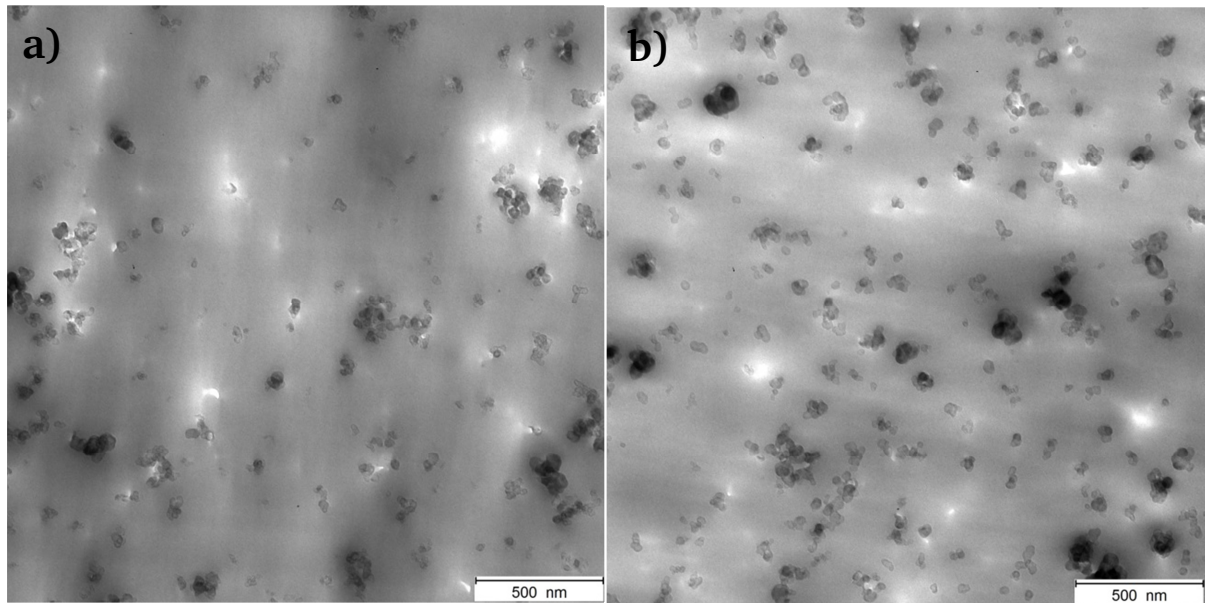


Abbildung 4.3 TEM-Aufnahme eines PC-Komposits mit **a)** 4,7 Ma.% des Rußes L6G und **b)** 4 Ma.% des Rußes P300.

Abbildung 4.2 b) zeigt eine charakteristische TEM-Aufnahme eines Komposits mit 4 Ma.% des Rußes XE2 in PC. Im Ausschnitt sind für Ruß typische Aggregatstrukturen zu erkennen, die sich aus einzelnen kleinen Kugeln, den Primärpartikeln, zusammensetzen. Die Partikel liegen vereinzelt und homogen verteilt vor. In **Abbildung 4.3 a)** und **Abbildung 4.3 b)** sind TEM-Aufnahmen der Komposite mit den beiden Rußtypen mit 4 Ma.% P300 bzw. 4,7 Ma.% L6G in PC dargestellt. Für beide Rußtypen ergeben sich ähnliche Überstrukturen, wie sie auch für den Ruß XE2 gefunden wurden, und die Aggregate sind über den ganzen Bildausschnitt verteilt.

Tabelle 9 Strukturgrößen der verwendeten Rußtypen aus der Analyse von TEM- und REM-Aufnahmen

Rußtyp	Mittlere Aggregatdurchmesser (nm)	Primärpartikelgröße (nm)
XE2	138 nm \pm 63 nm	31 nm \pm 5 nm
P300	84 nm \pm 42 nm	27 nm \pm 4 nm
L6G	86 nm \pm 47 nm	23 nm \pm 4 nm

Der Durchmesser der Aggregate wurde durch eine automatische Anpassung von Kreisen bestimmt. Der gemittelte Durchmesser der Kreise ergibt dabei den Aggregatdurchmesser mit der Standardabweichung als Fehler. Die hierarchische Struktur der Rußaggregate führt hierbei jedoch zu großen Fehlern, da Primärpartikel und die daraus zusammengeschlossenen Aggregate nur schwer getrennt werden können. Aus diesem Grund wurde zusätzlich in den Aufnahmen der Durchmesser einzelner Primärpartikel manuell bestimmt und dieser als Untergrenze für die automatische Analyse verwendet. Das Ergebnis ist in **Tabelle 9** für alle drei Rußtypen zusammengestellt. Im Vergleich ist der mittlere Aggregatdurchmesser des Rußes XE2 am größten, wobei das Aggregat dabei aus vielen vergleichsweise

großen Primärpartikeln besteht. Bei den beiden anderen Rußen ergibt sich für den mittleren Aggregatdurchmesser nahezu der gleiche Wert. Da die Primärpartikel des Rußes L6G kleiner sind, enthält ein Aggregat hierbei mehr Primärpartikel als eines des Ruß P300. Diese Daten korrelieren mit den vom Hersteller zur Verfügung gestellten Kenndaten. Die Ruße, bei denen ein Aggregat aus mehreren Partikeln besteht, zeigen dabei in den BET-Messungen auch die größeren spezifischen Oberflächen (siehe **Tabelle 6**).

Für eine weiterführende Analyse wurden an Kryobrüchen REM-Aufnahmen im Ladungskontrastmodus betrachtet. Im Ladungskontrastmodus führen Unterschiede im Aufladungsverhalten durch den Elektronenstrahl zwischen Polymer und Füllstoff zu einem zusätzlichen Kontrast, so dass mit dieser Methode elektrisch leitfähige Füllstoffe sichtbar gemacht werden können. Der Kontrast hängt dabei jedoch von weiteren Einflussfaktoren ab, wie beispielsweise der Gesamtleitfähigkeit des Komposits oder der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls^[96-98].

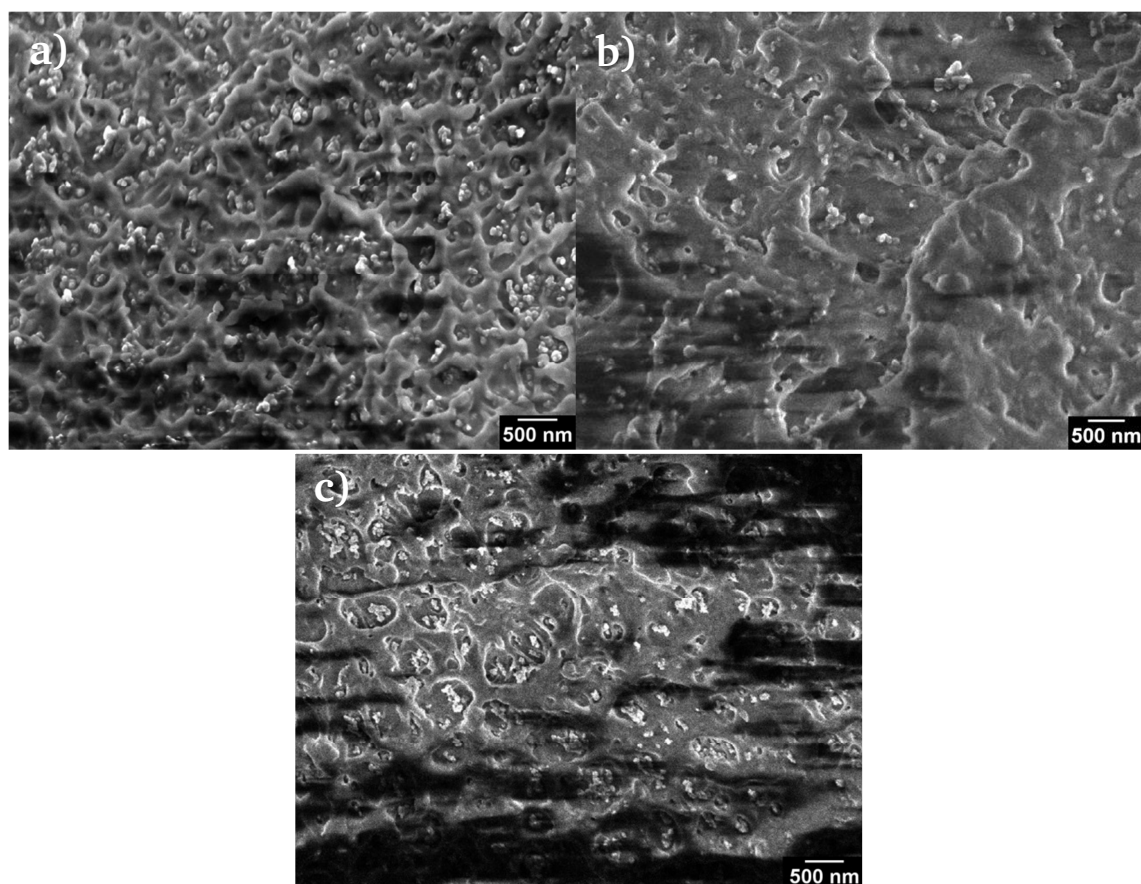


Abbildung 4.4 REM-Aufnahmen an Kryobrüchen der verwendeten Ruße **a)** 4 Ma.% XE2, **b)** 4 Ma.% P300 und **c)** 4,6 Ma.% L6G in PC.

In **Abbildung 4.4** sind die Aufnahmen für die drei verwendeten Ruße zusammengestellt. Auf den Aufnahmen sind helle Aggregate zu erkennen, die über den gesamten Bildausschnitt verteilt sind und deren Strukturgrößen mit denen der in den TEM-Aufnahmen gefundenen Aggregate übereinstimmen. In den Aufnahmen führen Aufladungen der Proben durch den Elektrodenstrahl zu Schlieren in den

Bildern, deren Ausprägung sich verstärkt, je geringer die Leitfähigkeit der Probe ist (vgl. dielektrische Messung an Rußen, Abschnitt 3.1.1).

Zusammenfassend ergibt sich aus den Messdaten und den Kenndaten der Hersteller für die Ruße folgendes Ergebnis: XE2 ist ein hochstrukturierter Ruß mit hoher Anzahl an großen Primärpartikeln im Aggregat und großer spezifischer Oberfläche. L6G weist eine hohe Anzahl an Partikeln im Aggregat auf, die Primärpartikel und damit der Aggregatdurchmesser sind jedoch kleiner. P300 ist im Vergleich dazu niederstrukturiert, da sich wenige, große Primärpartikel zu Aggregaten zusammenschließen, was gleichzeitig zu einer geringen spezifischen Oberfläche führt.

Abbildung 4.5 zeigt TEM-Aufnahmen von Kompositen mit 2 Ma.% und 10 Ma.% GNP in PC. Die GNP zeichnen sich durch eine laterale Ausdehnung im Mikrometerbereich aus. Dies führt bei Ultradünnschnitten zu Rissen im Film (helle Bereiche). Die Anzahl der Risse nimmt mit der Füllstoffkonzentration zu. Es ist daher anzunehmen, dass die Anzahl der Risse, ihre Größe und ihre Position die Morphologie der GNP wiedergibt.

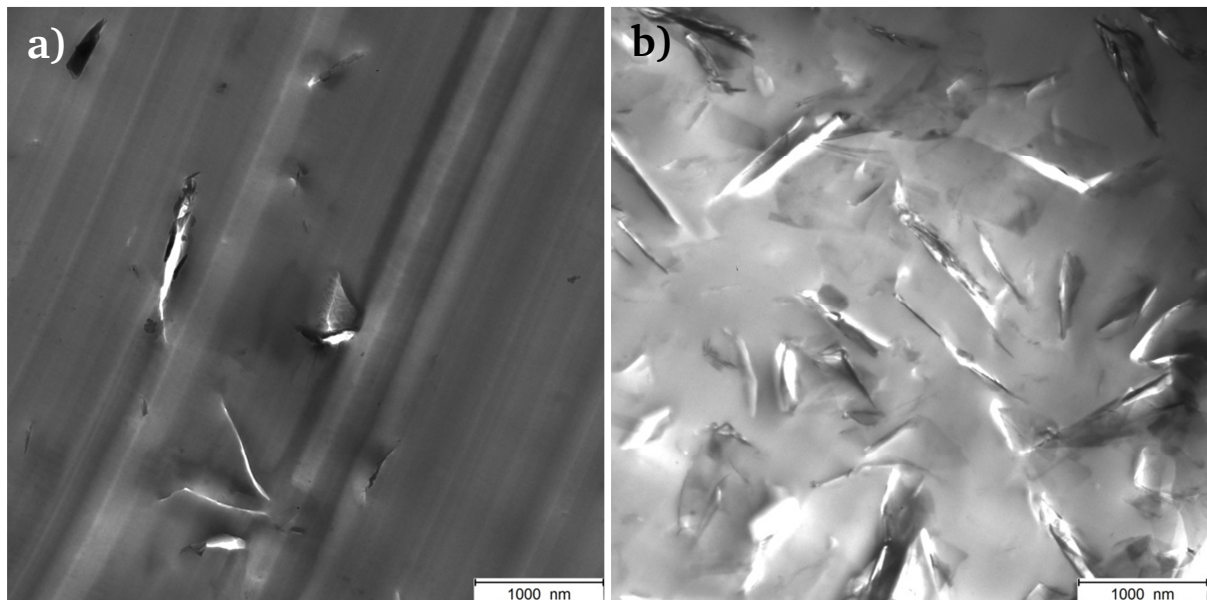


Abbildung 4.5 TEM-Aufnahme eines PC-Komposits mit a) 2 Ma.% und b) 10 Ma.% GNP.

Die Ausdehnung der Risse ist jeweils in einer Richtung über $1\text{ }\mu\text{m}$ und in der anderen unter 50 nm und die Risse sind über den ganzen Bildausschnitt gleichmäßig verteilt. Hieraus kann man indirekt schließen, dass durch die gewählte Präparationsmethode eine gute Verteilung der Füllstoffe erzielt wurde.

Zur weiteren Analyse der Größe der GNP wurden REM-Aufnahmen im Ladungskontrastmodus durchgeführt. **Abbildung 4.6** zeigt eine REM-Aufnahme eines Komposits mit 10 Ma.% GNP. Die Bilder wurden an den Bruchflächen von Kryobrüchen aufgenommen. Aus dem Komposit ragen Plättchenstrukturen mit einer Breite von bis zu $10\text{ }\mu\text{m}$ heraus. Zusätzlich sind Artefakte auf der Aufnahme zu erkennen, die die Bildqualität beeinträchtigen. Ursache sind vermutlich Aufladungseffekte,

da die elektrische Leitfähigkeit des Komposits nicht ausreichend ist, um eine Ableitung der durch den Elektronenstrahl eingebrachten elektrischen Ladung zu gewährleisten. Dies verhindert aussagefähige Aufnahmen im Ladungskontrastmodus zur Bestimmung der Morphologie des Leitungsnetzwerkes und charakteristischer Kenngrößen der GNP.

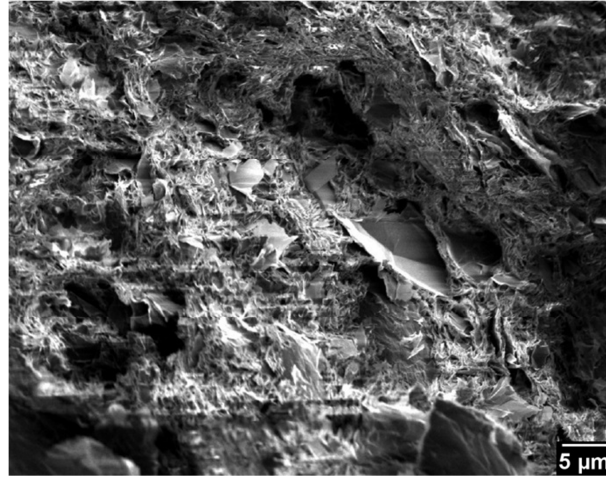


Abbildung 4.6 REM-Aufnahme eines PC-Komposits mit 10 Ma.% GNP.

Zusammenfassend zeigt die Analyse der Morphologie für alle Füllstoffe eine gute Verteilung und Vereinzelung der Füllstoffpartikel. Die Unterschiede in der Füllstoffgeometrie und in der Morphologie des Füllstoffnetzwerkes konnten in den Aufnahmen nachgewiesen werden. Die Ermittlung charakteristischer Kenngrößen stellt sich jedoch für alle Füllstoffe als problematisch heraus. Ein perkolierendes Netzwerk ist nur bei 3 Ma.% CNT zu erkennen. Für das Komposit mit dem Ruß XE2 ist bei 4 Ma.% die Perkulationskonzentration nahezu erreicht, da nur wenige Rußaggregate für einen Kontakt über den gesamten Bildausschnitt fehlen. Die Füllstoffanordnungen der untersuchten Komposite mit dem Ruß L6G, dem Ruß P300 und der GNP zeigen keine Perkulationspfade. Somit ist bei den jeweiligen Konzentrationen keine elektrische Leitfähigkeit zu erwarten, die deutlich über der der Polymermatrix liegt. Die starke Aufladung dieser Proben im Ladungskontrastmodus bestätigt diese Vermutung. Die ermittelten Strukturlängen der Ruße korrelieren mit den von den Herstellern angegebenen Daten und sollten in den Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit zu Unterschieden in den elektrischen Eigenschaften der Komposite führen. Weitere Aufnahmen der Komposite mit den Rußen L6G und P300 mit Füllstoffkonzentrationen in der Nähe der Perkulationskonzentration sind im Anhang angefügt.

4.2.2 Komplexe elektrische Leitfähigkeit der Komposite im Festkörper

In diesem Abschnitt wird der frequenzabhängige Verlauf der komplexen dielektrischen Funktion und der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Komposite diskutiert. Die Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur (23°C) durchgeführt und zeigen daher die dielektrischen Eigenschaften im Festkörper beziehungsweise im Glaszustand der Matrix. Die Messungen wurden an den Proben durchgeführt, deren Morphologie im vorherigen Kapitel analysiert wurde. Ziel der Untersuchungen ist es, den Einfluss der unterschiedlichen Kohlenstoffallotrope auf die elektrischen Eigenschaften zu bestimmen und untereinander zu vergleichen.

4.2.2.1 CNT-Komposite

Dieses Kapitel befasst sich mit den komplexen elektrischen Eigenschaften von Kompositen aus CNT in PC im Glaszustand. **Abbildung 4.7** zeigt den Verlauf des Realteils der komplexen Leitfähigkeit und die dielektrische Funktion für verschiedene Füllstoffkonzentrationen der CNT.

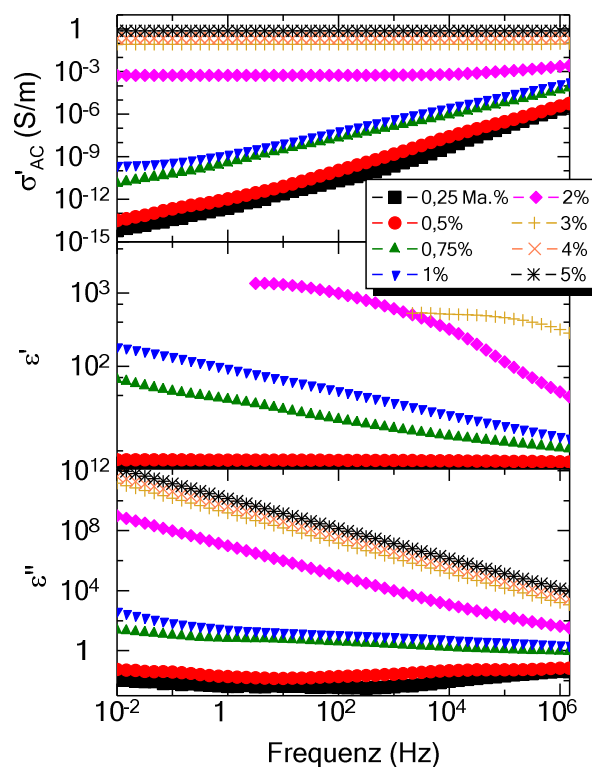


Abbildung 4.7 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene CNT-Füllstoffkonzentrationen in PC bei 23 °C.

Der Verlauf der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion und des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit lässt sich anhand der Füllstoffkonzentrationen in zwei Bereiche unterteilen. Im subperkolativen Bereich, hier bei niedrigen Füllstoffkonzentrationen von 0,5 Ma.% und geringer,

ergibt sich der typische Verlauf für ein nicht leitfähiges Komposit. Der Realteil der elektrischen Leitfähigkeit σ' steigt mit der Frequenz nach einem Potenzgesetz $\sigma'(\omega) \sim \omega$ an. Die komplexe dielektrische Funktion zeigt in diesem Füllstoffbereich ein nahezu frequenzunabhängiges Verhalten. Der Realteil ε' liegt bei 4,4 und der Imaginärteil ε'' bei 10^{-2} für Frequenzen kleiner als 1 Hz. Die Erhöhung der Werte von ε' und ε'' gegenüber der Polymermatrix sind in der Perkolationstheorie auf die entstehenden Füllstoffcluster zurückzuführen. Der Anstieg des Realteils der dielektrischen Funktion kann dabei in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentrationen mit einem Potenzgesetz (Gl. 2.14) beschrieben werden. Eine weitere mögliche Ursache für den Anstieg des Imaginärteils kann ein Grenzflächenpolarisationseffekt zwischen den CNT und dem Polymermatrix sein (MAXWELL-WAGNER-SILLARS Effekt)^[29, 121, 157]. Eine Anpassung dieses Effekts ist jedoch schwierig, da aufgrund der Relaxation des Matrixpolymers ein Anstieg des Imaginärteils der dielektrischen Funktion auf 0,1 bei Frequenzen über 10^4 Hz vorliegt.

Im Bereich über der Perkolkationskonzentration, ab einer Füllstoffkonzentration von etwa 0,75 Ma.%, steigt der Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit an und es bildet sich für kleine Frequenzen ein Plateauwert aus. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion zeigt bei diesen Frequenzen eine Abhängigkeit nach dem Potenzgesetz $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^{-1}$, was ein Hinweis auf Elektronenleitfähigkeit ist^[29]. Der Realteil der dielektrischen Funktion ε' steigt bei Füllstoffkonzentrationen über 2 Ma.% mit fallender Frequenz auf Werte über 10^3 an. Der Phasenwinkel in der dielektrischen Messung fällt dabei unter die Messgrenze von $0,002^\circ$. Die Datenpunkte für kleinere Phasenwinkel sind daher nicht dargestellt. Dieses Verhalten ist typisch für Proben, in denen sich ein Perkolationsnetzwerk ausgebildet hat^[74]. Der Anstieg von ε' kann mit dem RC-Modell erklärt werden (siehe Abschnitt 2.1.4), da benachbarte CNT-Partikel, getrennt durch eine polymere Zwischenschicht, wie Kondensatoren wirken und die Kapazität der gesamten Proben steigern^[27, 52, 121]. Der Verlauf von ε' ist im Rahmen der klassischen Perkolationstheorie jedoch nicht zu erklären. Hier wird nach (Gl. 2.14) eine Abnahme von ε' oberhalb der Perkolkationskonzentration erwartet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der Einfluss der hohen elektrischen Leitfähigkeit auf die dielektrische Funktion und der damit verbundene niedrige Phasenwinkel die Messung der Abnahme von ε' im Rahmen des Messfehlers verhindert^[74].

Für Komposite mit mehr als 3 Ma.% CNT ist ein weiterer geringer Anstieg des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit um etwa eine Dekade zu erkennen. Die Analyse der extrapolierten Gleichstromleitfähigkeiten mit der erweiterten BNN-Beziehung wird in Abschnitt 4.2.2.4 zusammen mit den anderen Kohlenstoffallotropen beschrieben.

4.2.2.2 Ruß-Komposite

In **Abbildung 4.8** sind der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion und der Realteil der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ für verschiedene Füllstoffkonzentrationen des Rußes XE2 und des Rußes L6G in PC dargestellt.

Ein erster Anstieg des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit mit der Ruß-Konzentration erfolgt für den Ruß XE2 bei einer Konzentration von 4,5 Ma.%. Im subperkolativen Bereich, hier für

Konzentrationen unter 4,5 Ma.%, sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion nahezu unabhängig von der Frequenz und gegenüber der Werte des Matrixmaterials auf maximal 13,3 erhöht. Im Bereich der Perkolations, bei Konzentrationen ab 4,5 Ma.%, steigt der Realteil von ε' um zwei Größenordnungen an und fällt mit der Frequenz ab. Dieses Verhalten ist analog zu den CNT-Kompositen, wobei der Übergang zwischen den beiden Bereichen bei Ruß zu höheren Konzentrationen verschoben ist.

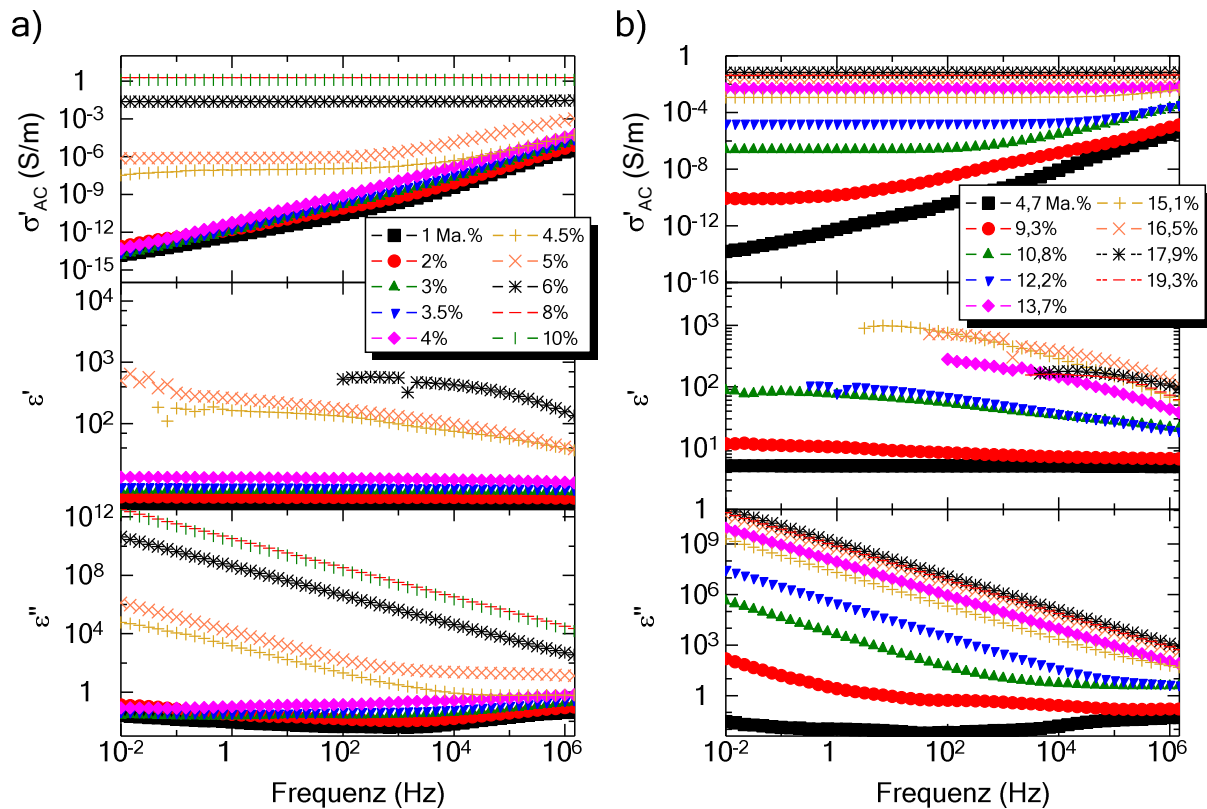


Abbildung 4.8 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllstoffkonzentrationen **a)** des Rußes XE2 und **b)** des Rußes L6G bei 23 °C in PC.

Ab einer Konzentration von 4,5 Ma.% des Rußes XE2 ist ein Leitfähigkeitsplateau im Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen zu beobachten. Oberhalb einer Übergangsfrequenz von 1 kHz folgt der Verlauf der Leitfähigkeit einem Potenzgesetz mit der Abhängigkeit $\sigma'_{AC}(\omega) \sim \omega^1$. Die Frequenz bei der das Leitfähigkeitsplateau in die Abhängigkeit nach dem Potenzgesetz übergeht, steigt mit der Füllstoffkonzentration. Für Konzentrationen oberhalb 6 Ma.% zeigt sich ein konstantes Leitfähigkeitsplateau über den gesamten Frequenzbereich. Der maximal erreichte Plateauwert, bei einer Füllstoffkonzentration von 10 Ma.% liegt bei 1,4 S/m.

Für das Komposit mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes L6G ergibt sich ein ähnliches Gesamtbild. Es finden sich erneut zwei charakteristische Konzentrationsbereiche. Für Proben unter

9,3 Ma.% zeigt sich der typische Verlauf des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit im subperkolativen Bereich. Ein konstantes, frequenzunabhängiges Leitfähigkeitsplateau bildet sich ab einer Konzentration von 15,1 Ma.% aus. Im Vergleich zum Komposit mit dem Ruß XE2 wird etwa die doppelte Füllstoffkonzentration benötigt, um das Perkulationsnetzwerk aufzubauen. Zudem liegt das Leitfähigkeitsplateau selbst bei 19,3 Ma.% noch unter dem Plateauwert der beim Komposit mit 10 Ma.% des Rußes XE2 erreicht wird. Die Ergebnisse der dielektrischen Untersuchung an Kompositen mit verschiedenen Füllstoffkonzentrationen des Rußes P300 sind in **Abbildung 4.9** dargestellt. Für diese Komposite ist bis zur Konzentration von 14 Ma.% nur subperkolatives Verhalten festzustellen. Erst ab 15 Ma.% zeigt sich ein erster Anstieg des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit. Komposite mit höheren Konzentrationen wurde nicht hergestellt.

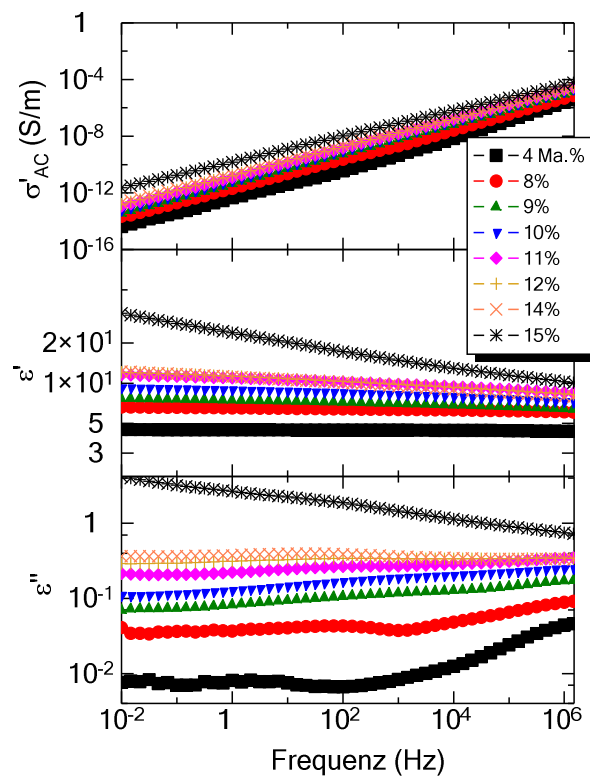


Abbildung 4.9 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllstoffkonzentrationen des Rußes P300 bei 23 °C in PC.

Der Einfluss der unterschiedlichen Strukturen der drei Rußtypen (siehe **Tabelle 9**) zeigt sich deutlich in den Messergebnissen des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit. Bei Kompositen mit dem Ruß XE2, welcher die größten und verzweigtesten Aggregate, sowie die größte spezifische Oberfläche aufweist, zeigt sich ein Anstieg der Leitfähigkeit bei niedrigeren Konzentrationen als bei den anderen Ruß-Kompositen. Bei Kompositen mit dem niederstrukturierten Ruß P300, der Aggregate mit wenigen großen Primärpartikeln aufweist, steigt die Leitfähigkeit selbst bei hohen Füllstoffkonzentrationen nicht

an. Ebenso bestätigten sich die Vermutungen aus der Morphologieanalyse des Füllstoffnetzwerks (Abschnitt 4.2.1). In der REM-Aufnahme mit dem Ladungskontrastmodus war keine Aufladung des Komposits mit 4 Ma.% des Rußes XE2 zu erkennen, es fehlten jedoch nur wenige Aggregate, um leitfähige Pfade aufzubauen. Dagegen war bei dem Komposit mit 4 Ma.% des Rußes P300 eine starke Aufladung vorhanden. Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit und der Übergangskonzentrationen von Kompositen mit dem Ruß L6G liegen jeweils zwischen denen des Rußes P300 und des Rußes XE2. Dabei zeigt sich, dass durch eine höhere Strukturierung des Rußes, mit mehr Primärpartikeln pro Aggregat, eine niedrigere Perkolkationskonzentration erreicht wird. Für eine genauere Untersuchung des Einflusses der Struktur der Ruße auf die elektrischen Eigenschaften müssten jedoch weitere Parameter, wie beispielsweise die Porosität der Primärpartikel oder die Oberflächenfraktalität bzw. die Massenfraktalität, der Ruße mittels Röntgenstreuung oder hochauflösendem TEM ermittelt werden^[118, 120, 158].

4.2.2.3 GNP-Komposite

Die Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen an Kompositen mit GNP sind in **Abbildung 4.10 a)** dargestellt. Für Komposite mit GNP ergibt sich in den dielektrischen Messungen ein typisches Verhalten für ein perkolierendes Füllstoffsystem, welches analog zu den bisherigen Ergebnissen an CNT- und Ruß-Füllstoffsystemen ist. Unterschiede ergeben sich lediglich in der Perkolkationskonzentration und dem Niveau der Leitfähigkeitsplateauwerte.

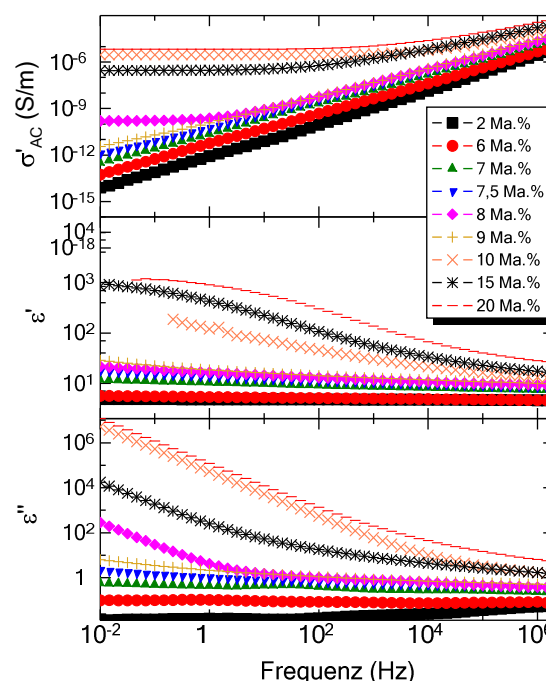


Abbildung 4.10 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllstoffkonzentrationen von GNP in PC bei 23 °C.

Subperkolatives Verhalten ist bis zu einer GNP-Konzentration von 9 Ma.% zu beobachten. Die Ausbildung des Leitfähigkeitsplateaus erfolgt bei Konzentrationen über 10 Ma.%, wobei der Wert des Leitfähigkeitsplateaus bei 20 Ma.% bei $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$ liegt. Die Ausbildung des Leitfähigkeitsplateaus erfolgt im Vergleich zu CNT-Kompositen bei höheren Konzentrationen. Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis da sowohl GNP und CNT ein hohes Aspektverhältnis aufweisen und daher nach der ausgeschlossenen Volumen-Theorie eine niedrige Perkolkationskonzentration zu erwarten ist. Die Bestimmung der Perkolkationskonzentration ist im folgenden Kapitel 4.2.2.4 dargestellt.

4.2.2.4 Vergleich der Kohlenstoffallotrope

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen an CNT-, Ruß- und GNP-Kompositen mit der elektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie zusammengefasst und verglichen. Über die erweiterte BNN-Beziehung (Gleichung 2.17) wurde die extrapolierte Gleichstromleitfähigkeit aus den Leitfähigkeitsplateaus bestimmt. Die Ergebnisse der Auswertung für die Ruß-Komposite und der CNT-Komposite sind in **Abbildung 4.11** dargestellt. Für die Datenpunkte wurden das logarithmische Mittel aus den extrapolierten Werten der elektrischen Leitfähigkeit mehrerer Messungen (bei gleicher Konzentration) gebildet und der Fehler aus der Standardabweichung bestimmt. Im Bereich des Perkolkationsübergangs ergeben sich große Fehlerbalken, da besonders in diesem Bereich die elektrischen Eigenschaften von den Verarbeitungsbedingungen abhängen^[65]. Dies führt meist zu einer inhomogenen Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit in den gepressten Platten.

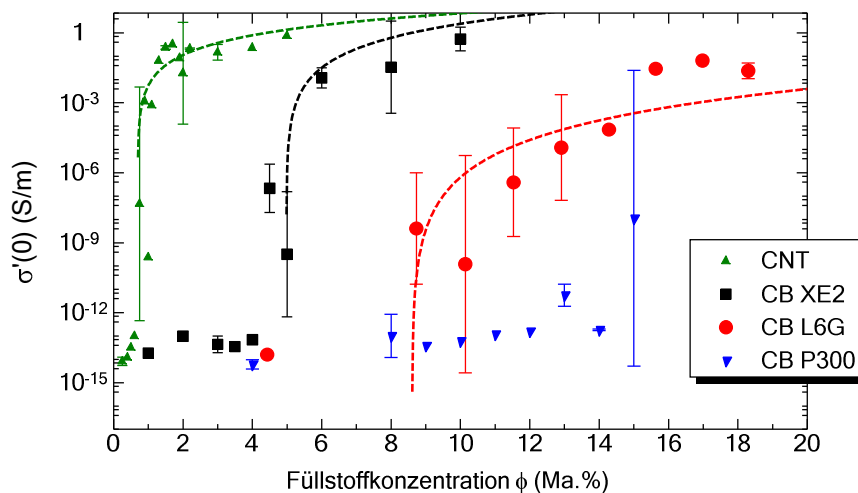


Abbildung 4.11 Extrapolierte Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration aus Messdaten der dielektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie für verschiedene Komposite mit den Füllstoffen CNT, Ruß XE2, Ruß L6G und Ruß P300. Die gestrichelten Linien stellen die Anpassung mit dem Skalengesetz oberhalb der Perkolkationskonzentration dar (Gl. 2.3).

Aus der extrapolierten Gleichstromleitfähigkeit wurde mit Hilfe des Skalengesetzes oberhalb der Perkolkationsgrenze (Gleichung 2.3) die kritische Perkolkationskonzentration ermittelt. Diese wurde jeweils in Massenkonzentration bestimmt, da bei der Herstellung der Komposite die Masse des

verwendeten Füllstoffs eine direkt messbare Größe ist und die Bestimmung der Dichte des granularen Füllstoffs oder des Füllstoffs im Komposit problematisch ist^[149]. Für die Umrechnung der Massenkonzentration in Volumenkonzentration wurde jeweils die in Abschnitt 3.2.2 vom Hersteller angegebene Dichte verwendet.

Im Vergleich der Füllstoffsysteme untereinander haben die CNT-Komposite mit $0,7 \text{ Ma.}\% \pm 0,2 \text{ Ma.}\%$ ($0,46 \text{ Vol.}\%$) die niedrigste Perkulationskonzentration. Bei vergleichbarer Präparation durch Schmelzemischen werden typischerweise Perkulationskonzentrationen zwischen $1 - 2 \text{ Ma.}\%$ mit mehrwandigen CNT in PC erzielt^[74, 103]. Die vergleichsweise niedrige Perkulationskonzentration ist bedingt durch die gute Dispersion und Distribution der CNT, die in den Untersuchungen der Morphologie festgestellt wurde.

Die ermittelte Perkulationskonzentration des Komposits mit dem Ruß XE2 liegt bei $4,9 \text{ Ma.}\% \pm 0,5 \text{ Ma.}\%$ ($3,3 \text{ Vol.}\%$) und ist im Vergleich der Ruße die niedrigste. Die Bestimmung der Perkulationskonzentration am Komposit mit dem Ruß L6G ist mit einem großen Fehler behaftet, da im Bereich des Perkulationsübergangs die Leitfähigkeit zwischen den Proben über mehrere Größenordnungen variiert. Die Anpassung mit dem Skalengesetz oberhalb der Perkulationskonzentration ergibt eine kritische Konzentration von $8,6 \text{ Ma.}\% \pm 0,5 \text{ Ma.}\%$ ($5,6 \text{ Vol.}\%$). Die Leitfähigkeit von Kompositen mit dem Ruß P300 zeigt im Experiment einen ersten Anstieg bei $15 \text{ Ma.}\%$, so dass in diesem System keine Perkulationskonzentration durch Anpassung mit dem Skalengesetz ermittelt werden konnte, da keine höher gefüllten Proben hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Perkulationskonzentrationen der Ruße korrelieren mit den Kenndaten der Ruße, da der Ruß mit der niedrigsten Perkulationskonzentration die höchste spezifische Oberfläche aufweist.

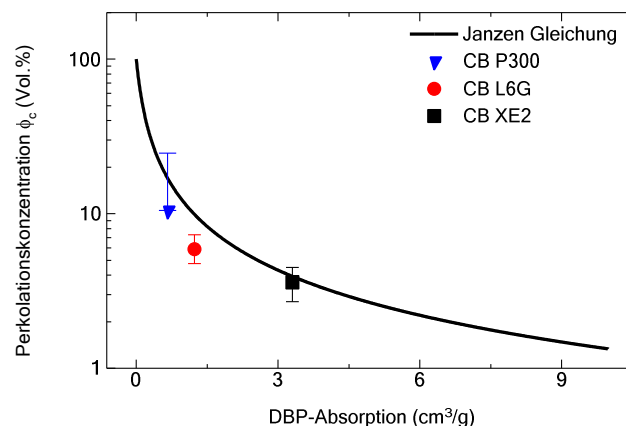


Abbildung 4.12 JANZEN-Gleichung (Gl. 4.4) im Vergleich zu den ermittelten Perkulationskonzentrationen in Volumenprozent in Abhängigkeit der DBP-Absorption der drei untersuchten Ruß-Komposite.

JANZEN ET AL. zeigten unter Annahme der universellen kritischen Dichte $\rho_{c,uni} = 0,154$ (siehe Abschnitt 2.1.2), dass die Perkulationskonzentration von der Struktur der Rußaggregate abhängig ist^[159]:

$$\phi_{crit} = \frac{1}{1 + 4v\rho_{c,uni}}. \quad (4.4)$$

Dabei ist v das Volumen, das ein Aggregat einnimmt, wobei dieses beispielsweise durch die DBP-Absorption charakterisiert werden kann. Die Gleichung ist zusammen mit den ermittelten Perkulationskonzentrationen in Vol.% in **Abbildung 4.12** dargestellt, wobei für das Volumen der Rußaggregate die Werte der DPB-Absorption aus **Tabelle 6** angenommen wurden. Für das Komposit mit dem Ruß P300 wurde eine Perkulationskonzentration von 15 Ma.% (10,7 Vol.%) angenommen, da diese im Experiment nicht genauer ermittelt werden konnte, diese stellt somit lediglich eine Untergrenze dar. Die JANZEN-Gleichung beschreibt, im Rahmen der Fehler, den Verlauf der Perkulationskonzentrationen der Ruß-Komposite und ermöglicht eine Korrelation zwischen charakteristischer Strukturgröße der Ruße und der Perkulationskonzentration des Komposits. Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis, da sowohl die Annahme der universellen kritischen Dichte widerlegt wurde, als auch die Ermittlung der Strukturwerte durch ÖladSORPTION stark fehlerbehaftet ist (siehe Abschnitt 2.1.2). Damit folgt, dass die Struktur des Rußaggregats die elektrische Leitfähigkeit und die Perkulationskonzentration des Ruß-Komposits maßgeblich beeinflusst.

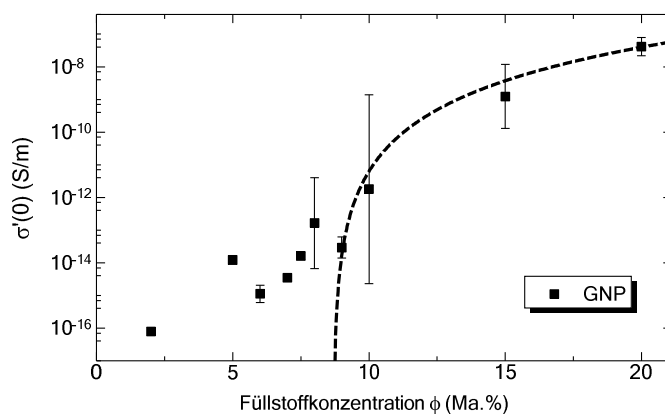


Abbildung 4.13 Extrapolierte Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration von Kompositen mit GNP in PC beim 23 °C. Die gestrichelte Linie stellt die Anpassung mit dem Potenzgesetz der Perkulation dar.

In **Abbildung 4.13** sind die extrapolierten Gleichstromleitfähigkeiten des GNP-Komposits dargestellt. Die Perkulationskonzentration ergibt sich hier zu 8,7 Ma.% (4,9 Vol.%) und ist damit im Vergleich zu denen von CNT-Kompositen (0,7 Ma.%) deutlich höher. Im Bereich der Perkulation variiert die elektrische Leitfähigkeit auch bei mehreren Proben der gleichen Konzentration über mehrere Größenordnungen. Dies führt zu einem großen Fehler in der Perkulationskonzentration von $8,7 \text{ Ma.}\% \pm 1 \text{ Ma.}\%$. Da sowohl CNTs, als auch GNPs in den morphologischen Untersuchungen ein hohes Aspektverhältnis zeigen, ist dies ein bemerkenswertes Ergebnis, da die Perkulationskonzentration durch Füllstoffe mit hohem Aspektverhältnis eigentlich verringert wird. Für andere GNP-Typen in einer Polycarbonatmatrix wurden Perkulationskonzentrationen von 1,3 Vol.% (KIM ET AL.) und 4,6 Vol.%

durch (VIA ET AL.) berichtet^[160, 161]. Deutlich niedrigere Perkulationsgrenzen von 0,3 Ma.% bis 0,8 Ma.% können durch alternative Präparationsmethoden, wie Ultraschalldispargierung in Lösung und anschließendes Granulatcoating, erreicht werden^[162, 163].

Der Einfluss der Präparationsmethoden auf die Morphologie ist jedoch noch nicht vollständig geklärt, da die GNP durch hohe Scherraten gebogen und aufgerollt werden können oder sich im Scherfeld bei der Herstellung eine anisotrope Verteilung ergibt^[164]. Zudem wird durch eine mögliche Orientierung der Partikel die Perkulationskonzentration der GNP-Komposite beeinflusst. Die in Abschnitt 4.2.3.3 dargestellten Untersuchungen liefern hierzu weiterführende Erkenntnisse.

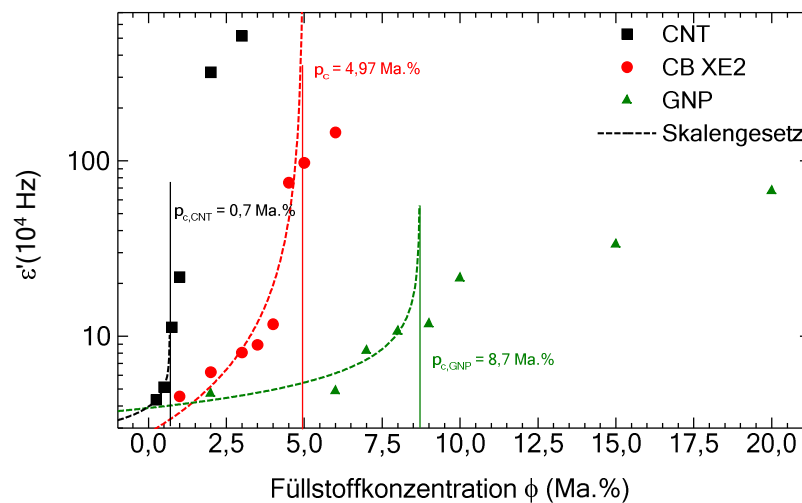


Abbildung 4.14 Realteil der dielektrischen Funktion bei einer Frequenz von 10^4 Hz für verschiedene Konzentrationen der Füllstoffe CNT, Ruß XE2 und GNP in PC, angepasst mit dem Skalengesetz für die dielektrische Konstante (Gl. 2.14) für Konzentrationen unterhalb der Perkulationskonzentrationen.

Ergänzend ist in **Abbildung 4.14** der Realteil der dielektrischen Funktion bei einer Frequenz von 10^4 Hz von Kompositen mit verschiedenen Füllstoffkonzentrationen von CNT, Ruß XE2 und GNP aufgetragen. Nach der Perkulationstheorie steigt in der Nähe der Perkulationskonzentration die statische dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega \rightarrow 0)$ mit der Füllstoffkonzentration nach einem Potenzgesetz (Gleichung 2.14) an. Dieses Verhalten ist für alle drei untersuchten Systeme erkennbar. Nach der Perkulationstheorie fällt die statische dielektrische Leitfähigkeit oberhalb der Perkulationskonzentration entsprechend des Skalengesetzes wieder ab. Dies ist für keines der Systeme der Fall und wurde vorher bereits für andere CNT- und Ruß-Füllstoffsysteme beobachtet. Eine mögliche Begründung ist, dass die Füllstoffe durch das Einschließen von polymeren Zwischenschichten Mikrokondensatoren ausbilden, die auch oberhalb der Perkulationskonzentration erhalten bleiben^[74, 121, 165]. Diese Mikrokondensatoren verursachen bei der Messung eine hohe Probenkapazität und damit einen kleinen Phasenwinkel, der unterhalb der Messgrenze der elektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie liegt und so die Bestimmung der statischen dielektrischen Funktion bei hohen Füllstoffkonzentrationen verhindert. Bei der Anpassung ergibt sich für den Exponent s des Skalengesetzes für Komposite mit CNT ein Wert von 0,2, für Ruße

XE2 von 1,19 und für GNP von 0,39. Für die Anpassung steht, insbesondere beim CNT-System, nur eine geringe Menge an Daten unterhalb der Perkulationskonzentration zu Verfügung, was vermutlich der Grund für die großen Abweichungen zum theoretischen Wert von 0,73 ist.

Abschließend lässt sich feststellen, dass alle Füllstoffe bei den Untersuchungen mit der elektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie ein ähnliches Verhalten zeigten, welches mit der Perkulationstheorie erklärt und beschrieben werden konnte. Die Unterschiede durch die Füllstoffgeometrie und (bei Rußen) die Aggregatsstruktur führen zu unterschiedlichen Veränderungen der Perkulationskonzentrationen. Bei allen Kompositen im Bereich der Perkulationskonzentration zeigt sich der Einfluss der Präparationsbedingungen, da kleinste Änderungen die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen und zu großen Fehlern führen.

4.2.3 Rheoelektrische Experimente in der Schmelze

In den bisher beschriebenen dielektrischen Messungen und der Analyse der Morphologie wurde der Zustand der Komposite nach der Herstellung charakterisiert. Dabei waren die Proben im Glaszustand, in dem keine Dynamik der Füllstoffpartikel vorliegt. In dem folgenden Abschnitt werden die zeitabhängigen Eigenschaften der Proben in der polymeren Schmelze bei 230°C diskutiert. Die Messungen wurden mit dem rheoelektrischen Messaufbau (Abschnitt 3.1.3) durchgeführt. Ziel der Experimente war die Analyse der Ausbildung von Füllstoffnetzwerken und des Verhaltens während der Scherung. Für alle Proben wurde das gleiche Messprogramm verwendet (siehe Abschnitt 3.1.3.2), welches aus den Prozessschritten Aufbau, Scherdeformation und Erholung besteht.

4.2.3.1 CNT-Komposite

Während des Aufbaus (erster Prozessschritt) werden die Komposite ohne Scherung bei 230 °C für eine Stunde getempert, wodurch der Einfluss der Herstellungsbedingungen eliminiert werden soll. Der Aufbau ist für CNT-Komposite in **Abbildung 4.15** exemplarisch dargestellt. Für alle CNT-Komposite mit einer Füllstoffkonzentration über 0,25 Ma.% steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der Zeit an und nähert sich für lange Zeiten einem nahezu konstanten Wert an.

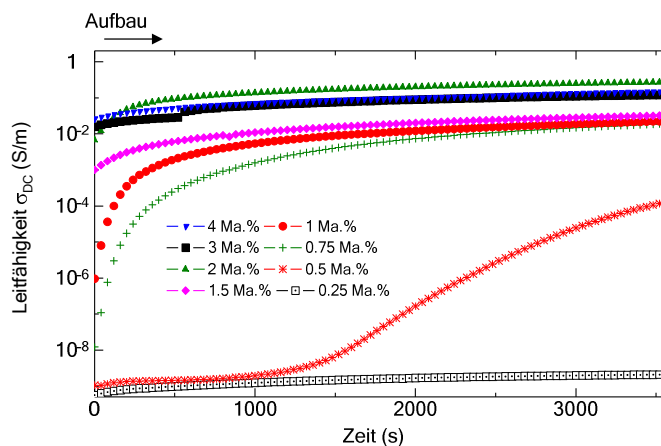


Abbildung 4.15 Zeitabhängiger Verlauf der elektrischen Gleichstromleitfähigkeit während des Aufbaus für Komposite mit verschiedenen CNT-Konzentrationen in PC bei 230 °C.

Zum Startzeitpunkt der Messung stellt sich eine von der Vorgeschichte abhängiger Leitfähigkeitswert ein. Da dieser Wert von den Herstellungsbedingungen und dem Aufschmelzprozess abhängig ist, ist er als Ausgangspunkt für die Analyse der Füllstoffdynamik und den Vergleich zwischen Füllstoffsystemen ungeeignet^[64]. Für alle folgenden Messungen ist der Prozessschritt des Aufbaus nicht dargestellt, da er ausschließlich der Elimination der Vorgeschichte des Materials dient. Die Abbildungen sind jedoch der Vollständigkeit halber im Anhang zu finden.

Ein erster definierter Zustand bei dem die elektrische Leitfähigkeit einen Gleichgewichtswert erreicht ergibt sich am Ende der Aufbauzeit nach 3600 Sekunden. Dieses Gleichgewicht wird als Ausgangspunkt für die Analyse der Scherdeformation verwendet. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während

der Scherdeformation (zweiter Prozessschritt) ist in **Abbildung 4.16** für CNT-Komposite mit verschiedenen CNT-Füllstoffkonzentrationen dargestellt.

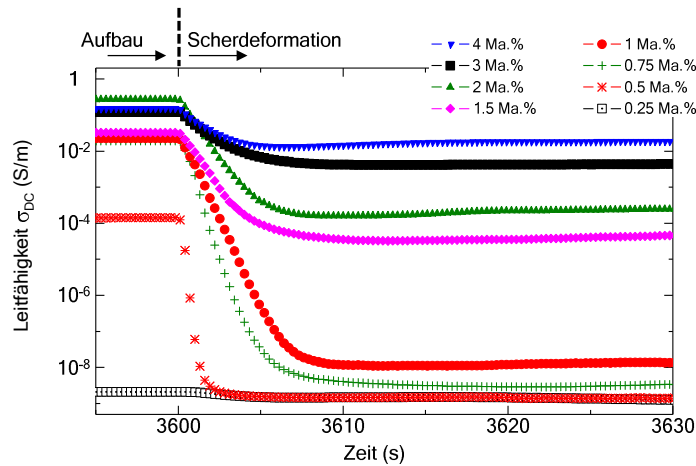


Abbildung 4.16 Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit von Kompositen mit verschiedenen CNT-Konzentrationen bei 230 °C während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} .

Beim Einsetzen der Scherung mit einer Scherrate von 1 s^{-1} fällt die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration innerhalb von 10 Sekunden um bis zu 5 Größenordnungen (bei 1 Ma.%) ab. Der Abfall ist auf die Zerstörung von elektrisch leitfähigen Pfaden durch die Scherdeformation zurückzuführen^[68, 166]. Für Konzentrationen unter 1 Ma.% fällt die Leitfähigkeit auf das Niveau der Polymermatrix zurück. In diesem Fall werden alle leitfähigen Pfade im Füllstoffnetzwerk durch die Scherdeformation zerstört. Für Füllstoffkonzentrationen über 1 Ma.%, ist eine elektrische Leitfähigkeit auch während der Scherung vorhanden. Die Anzahl der Füllstoffpartikel ist ausreichend, um das elektrische Netzwerk und damit einen dauerhaften elektrischen Kontakt zu erhalten. Im Bereich der Perkulationskonzentration (0.5 - 1.5 Ma.%) ist der Abfall besonders stark, da das elektrische Netzwerk in der Nähe der Perkulationskonzentration besonders empfindlich auf Scherung reagiert^[167]. Für hohe Füllstoffkonzentrationen über 3 Ma.% ist nur ein geringer Abfall zu beobachten, der weniger als eine Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit beträgt.

Nach 30 Sekunden Scherung stellt sich für alle CNT-Konzentrationen ein Gleichgewichtswert für die elektrische Leitfähigkeit ein, dessen Wert von der Füllstoffkonzentration abhängt. Der Verlauf der Messdaten kann mit dem Agglomerationsmodell erklärt werden. Das Leitfähigkeitsplateau wird dabei auf ein Gleichgewicht zwischen dem Aufbau und der Zerstörung von Agglomeraten zurückgeführt^[67, 68]. Dieser Wert wird im Folgenden verwendet, um die verschiedenen Komposite miteinander zu vergleichen. Die Anpassung von Messdaten mithilfe des Agglomerationsmodells zum Vergleich verschiedener Füllstoffsysteme ist in Abschnitt 4.4.1 beschrieben.

Im kombinierten rheoelektrischen Messaufbau werden die elektrische Leitfähigkeit und die transiente Viskosität simultan bestimmt. Der Verlauf der Viskosität der CNT-Komposite während der Scherdeformation ist in **Abbildung 4.17** dargestellt. Die transiente Viskosität kann nur bestimmt

werden, wenn eine Scherung und damit ein messbares Drehmoment vorliegt. Es existieren daher während der Prozessschritte des Aufbaus und der Erholung keine Daten.

Bei Einsetzen der Scherung erfolgt zuerst eine Erhöhung der Viskosität, mit einem Maximum, das für alle Füllstoffkonzentrationen bei 2 Sekunden oder äquivalent bei einer Scherdeformation von 2 rad liegt. Dieses Maximum kann auf mehrere Effekte zurückgeführt werden. Durch die Scherung wird das mechanische Netzwerk der Polymere zerstört, welches aus den Verschlaufungen der Polymerketten aufgebaut ist. Zudem wird das Füllstoffnetzwerk zerstört, da innerhalb der 2 Sekunden nach Einsetzen der Scherung, der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit am größten ist. Durch die Scherung ist weiterhin ein zusätzlicher Beitrag zur Viskosität durch eine Orientierung der Füllstoffe möglich^[168-170]. Die DOI-EDWARDS Theorie sagt für monodisperse lineare Polymere dieses Maximum bei 2 rad voraus^[171]. Für hochmolekulare Polyethylene (PE) wird jedoch z. B. ein Maximum bei 7 rad gefunden, wobei die Verschiebung des Maximums auf die verzweigte Struktur der Polymerketten zurückgeführt wird^[172]. In Schichtsilikat gefüllten PE-Kompositen wurde jedoch ein Maximum bei 2,2 rad (bei einer Schichtsilikat Konzentration von 5 Ma.%) nachgewiesen, welches sich abhängig von der Füllstoffkonzentration verschiebt^[171]. Diese Verschiebung ist in den vorliegenden Experimenten nicht zu erkennen, ebenso wenig wie ein ausgeprägtes Maximum bei der Scherung des PC ohne Füllstoffe. Eine Vermutung ist daher, dass das Maximum auf die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks zurückzuführen ist und währenddessen eine Orientierung der CNT nicht auszuschließen ist.

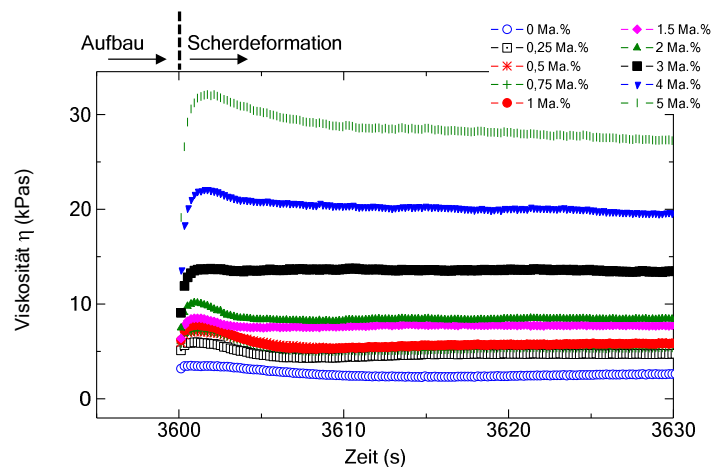


Abbildung 4.17 Transiente Viskosität von Kompositen mit unterschiedlichen CNT-Konzentrationen während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} bei 230°C .

Nach dem Überschreiten des Maximums fällt die Viskosität für alle Konzentrationen auf einen konstanten Wert ab, dessen Höhe mit der CNT-Konzentration im Komposit ansteigt. Dabei liegen die Veränderungen innerhalb einer Größenordnung, wobei bis zu einer Konzentration von 2 Ma.% eine Erhöhung um den Faktor zwei zu beobachten ist. Für 5 Ma.% steigt die transiente Viskosität auf einen Plateauwert von 27 kPas an.

Während der Scherdeformation zeigt sich für CNT-Komposite eine deutliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Scherung. Dies zeigt, dass es zur Untersuchung von Kompositen im

Glaszustand nicht ausreichend ist, nur die Leitfähigkeit dieses eingefrorenen Zustands zu untersuchen, da die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der thermo-rheologischen Vorgeschichte bei gleichbleibender Füllstoffkonzentration vom Isolator bis zu hoch leitfähigen Proben verändert werden kann.

Durch den Aufbau und die nachfolgende Scherung wurde eine definierte thermo-rheologische Vorgeschichte erzeugt. Der so präparierte Zustand, der wie im vorherigen Abschnitt beschrieben aus einem Gleichgewicht heraus startet, wird verwendet, um die Dynamik der Füllstoffe während der Erholung untereinander zu vergleichen.

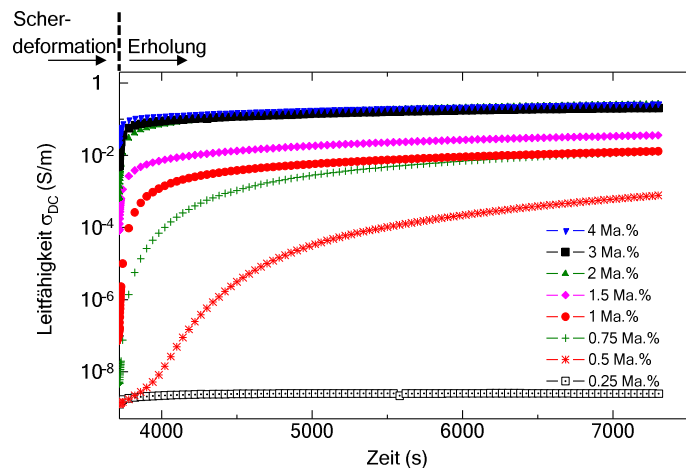


Abbildung 4.18 Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit während der Erholung nach der Scherdeformation bei 230 °C für Komposite mit verschiedenen CNT-Konzentrationen in PC.

In **Abbildung 4.18** ist der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit von CNT-Kompositen während der Erholung dargestellt. Für alle Füllstoffkonzentrationen über 0,5 Ma.% zeigt sich ein starker Anstieg der Leitfähigkeit mit der Erholungszeit. Für lange Prozesszeiten nähern sich die elektrischen Leitfähigkeiten asymptotisch einem Plateauwert an. Für höhere Füllstoffkonzentrationen wird dieser Plateauwert bei kürzeren Erholungszeiten erreicht und der Wert des Plateaus steigt mit der Konzentration an. Für das Komposit mit 0.5 Ma.% CNT beträgt der Anstieg der Leitfähigkeit fünf Größenordnungen innerhalb einer Stunde. Dieser Anstieg ist auf die Ausbildung eines elektrischen Leitungsnetzwerkes zurückzuführen. Im Agglomerationsmodell bedeutet dies die Ausbildung von sekundären Agglomeraten, deren Agglomeratkonzentration mit der Prozesszeit ansteigt.

Im Vergleich zu den dielektrischen Messungen hatte die Probe mit einer Füllstoffkonzentration von 0,5 Ma.% CNT vor dem Aufschmelzen eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung der Polymermatrix. Durch die dynamische Perkolation steigt sie um viele Größenordnungen an und kann durch eine kurze Scherung wieder auf den Wert der Polymermatrix zurückgebracht werden. Wird eine solche Probe glasartig eingefroren, ist die elektrische Leitfähigkeit deutlich von der thermo-rheologischen Vorgeschichte abhängig. In der Nähe der Perkulationskonzentration führt dieses Verhalten zu den hohen Fehlern die in den dielektrischen Untersuchungen festgestellt wurden.

4.2.3.2 Ruß-Komposite

In **Abbildung 4.19 a)** sind die Ergebnisse der Scherdeformation für Komposite mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes XE2 dargestellt. Für diese Komposite ergibt sich während der Scherdeformation ein ähnliches Verhalten wie für die CNT-Komposite. Die elektrische Leitfähigkeit fällt beim Einsetzen der Scherung um mehrere Größenordnungen ab. Nach 30 Sekunden stellt sich ein stationärer Zustand mit einem konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitsplateau ein.

Die Füllstoffkonzentrationen, die für einen Aufbau des elektrischen Leitungsnetzwerkes benötigt werden unterscheiden sich von denen der CNT-Komposite deutlich. Nach der Erholung liegen nur die Werte der Proben mit einer Ruß-Konzentration über 2 Ma.% oberhalb der Leitfähigkeitswerte der Polymermatrix. Durch die Scherung sinken die Werte aller Komposite mit einer Konzentration von 3.5 Ma.% und darunter auf das Niveau der Polymermatrix ab. Erst ab einer Konzentration von 4 Ma.% steigt das Leitfähigkeitsplateau mit der Füllstoffkonzentration an.

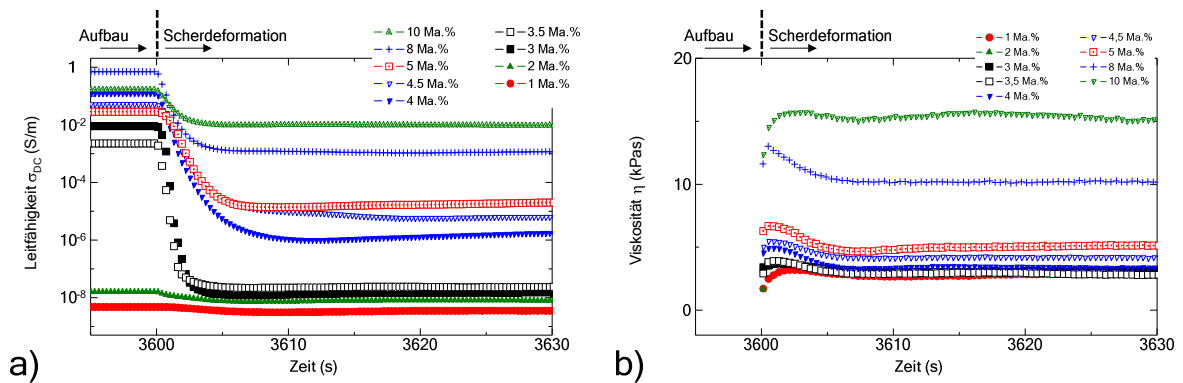


Abbildung 4.19 a) Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit und **b)** der transienten Viskosität von Kompositen mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes XE2 bei 230 °C während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} .

Abbildung 4.19 b) zeigt die Viskosität der Ruß-Komposite in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration während der Scherdeformation. Auch hier ist, wie bei den CNT-Kompositen, bei einer Scherzeit von 2 Sekunden oder einer Scherdeformation von 2 rad für alle Konzentrationen ein Maximum der Viskosität zu erkennen und für längere Scherdeformationen ein Gleichgewichtswert, dessen Wert von der Füllstoffkonzentration abhängt. Bei einer Konzentration von 5 Ma.% steigt das Viskositätsplateau auf einen Wert von 10,2 kPas an, was einer Verdopplung gegenüber der Viskosität bei 4,5 Ma.% entspricht. Dieser Anstieg wird auch als rheologische Perkolation bezeichnet, deren Perkulationskonzentration gegenüber der elektrischen meist zu höheren Konzentrationen verschoben ist^[4].

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der transienten Viskosität während der Scherdeformation ist für das Komposit mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes L6G in **Abbildung 4.20** und solche mit dem Ruß P300 in **Abbildung 4.21** dargestellt. Auch für diese Füllstoffsysteme ergibt sich zu den bisher untersuchten Füllstoffsystemen ein ähnliches Verhalten. Bei Einsetzen der Scherung fällt die

elektrische Leitfähigkeit ab und die transiente Viskosität zeigt dabei ein Maximum. Nach 30 s Scherung existiert für beide Füllstoffsysteme ein konzentrationsabhängiges Leitfähigkeitsplateau. Für das Komposit mit dem Ruß L6G liegt der Leitfähigkeitsplateauwert ab einer Konzentration von 9,3 Ma.% über dem der Polymermatrix. Im Gegensatz zu Kompositen mit dem Ruß XE2 oder CNT fällt die elektrische Leitfähigkeit selbst bei hohen Füllstoffkonzentrationen um bis zu drei Größenordnungen ab. Dieses Verhalten wird noch deutlicher, wenn man die Komposite mit dem Ruß P300 betrachtet, bei dem während der Scherdeformation der Wert des Leitfähigkeitsplateaus für alle Konzentrationen dem Niveau der Polymermatrix entspricht und damit während der Scherung kein elektrisch leitfähiges Füllstoffnetzwerk für die untersuchten Füllstoffkonzentrationen ausgebildet wird.

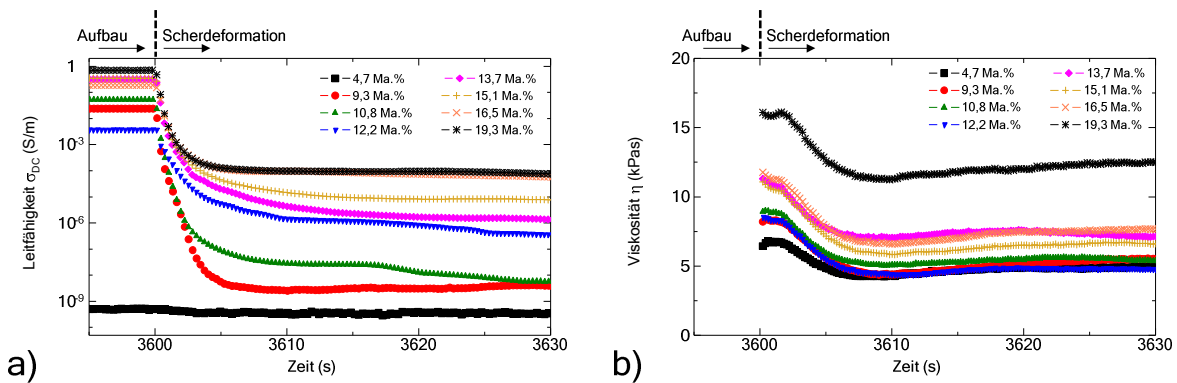


Abbildung 4.20 a) Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit und b) der transienten Viskosität von Kompositen mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes L6G bei 230 °C während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} .

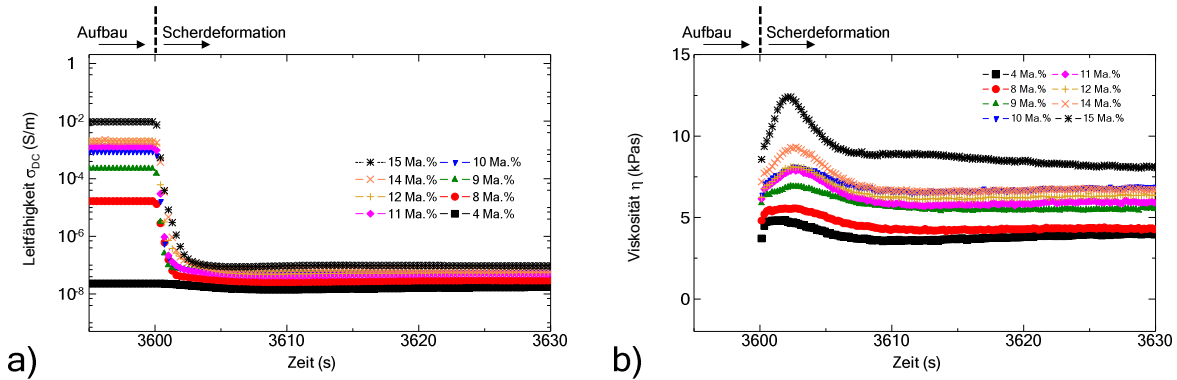


Abbildung 4.21 a) Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit und b) der transienten Viskosität von Kompositen mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes P300 bei 230 °C während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} .

Vergleicht man die drei Ruß-Komposite, führt der hochstrukturierte Ruß XE2, mit der höchsten spezifischen Oberfläche zu den höchsten elektrischen Leitfähigkeiten, während der niederfraktale Ruß P300 und der Ruß L6G bei gleicher Füllstoffkonzentration zu deutlich geringeren Leitfähigkeiten im Komposit führen.

Auch für diese Komposite ergibt sich nach 3600 Sekunden Erholung (Prozesszeit insgesamt: 7320 Sekunden) ein stationärer Zustand, bei dem keine signifikanten Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit auftreten. Daher können anhand der Werte während dieses Zustands, die Komposite im Hinblick auf ihren Verlauf der stationären Leitfähigkeit und der Viskosität mit der Füllstoffkonzentration untereinander verglichen werden.

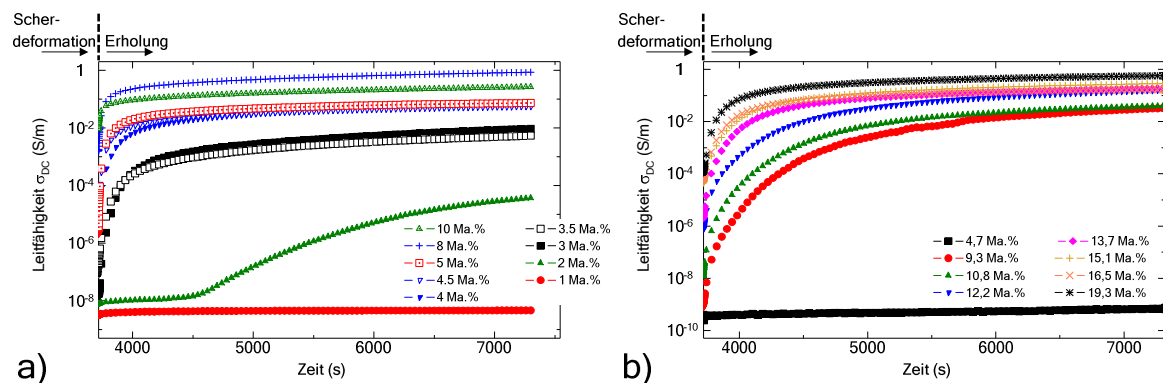


Abbildung 4.22 Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit während der Erholung nach Scherdeformation bei 230 °C für Komposite mit verschiedenen Konzentrationen **a)** des Rußes XE2 und **b)** des Rußes L6G.

In **Abbildung 4.22** und **Abbildung 4.23 a)** sind die Messergebnisse der Erholung der drei Ruß-Komposite dargestellt. Auch hier zeigt sich bei allen Proben oberhalb einer kritischen Konzentration ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen. Die kritische Konzentration ist dabei für die verschiedenen Rußtypen sehr unterschiedlich und liegt für den hochfraktalen Ruß XE2 bei 2 Ma.%, für den Ruß P300 bei 8 Ma.% und für den Ruß L6G bei 9,3 Ma.%. Die Unterschiede sind dabei auf die Rußeigenschaften zurückzuführen. Der Ruß mit der höchsten spezifischen Oberfläche benötigt die geringste Konzentration für die Ausbildung eines Netzwerkes und zeigt zudem eine schnellere Dynamik der Ausbildung.

Bei Konzentrationen nahe der kritischen Konzentration steigt die Leitfähigkeit zeitlich verzögert an. Dieser Effekt ist für Komposite mit dem Ruß P300 systematisch in allen Messungen zu finden. Die Verzögerungszeit wurde über die erste Ableitung der logarithmierten Leitfähigkeit ermittelt. Die erhaltenen Verzögerungszeiten sind in **Abbildung 4.23 b)** dargestellt und zeigen einen linearen Zusammenhang mit der Füllstoffkonzentration. Beim Komposit mit dem Ruß XE2 ist diese Verzögerung bei der Probe mit 2 Ma.% zu erkennen, bei Kompositen mit dem Ruß L6G in keiner der Messungen. Eine mögliche Erklärung für die Verzögerungszeit kann durch das Agglomerationsmodell geliefert werden. Ist die kritische Agglomerationskonzentration nicht erreicht, führt der Agglomerationsprozess zuerst zur Ausbildung von nicht kontaktierten Agglomeraten. Während dieses Prozesses steigt die elektrische Leitfähigkeit nur geringfügig nach dem Skalengesetz unterhalb der Perkolkationskonzentration (Gleichung 2.4) mit einem Exponent von $s = 0,73$ an. Erst wenn nach der Verzögerungszeit die kritische Agglomerationskonzentration erreicht wurde, kontaktieren sich die

Agglomerate gegenseitig und es kommt zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen.

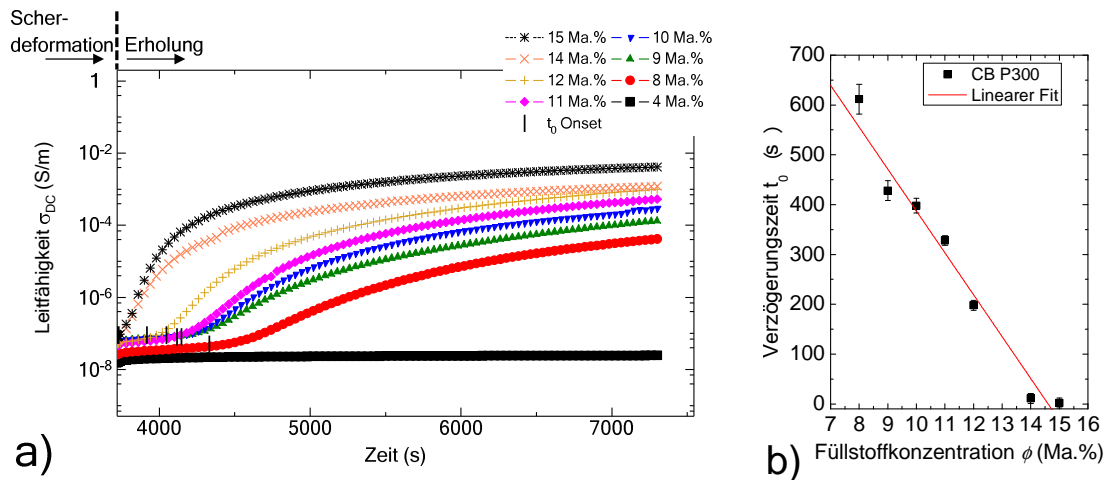


Abbildung 4.23 a) Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit während der Erholung nach Scherdeformation bei 230 °C für Komposite mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes P300 b) Verzögerungszeit des Anstiegs der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration mit linearer Anpassung der Daten.

Insgesamt zeigt sich phänomenologisch in den Erholungsexperimenten während der Scherdeformation für alle Ruß-Komposite und CNT-Komposite ein ähnliches Verhalten der zeitabhängigen elektrischen Leitfähigkeit. Die Konzentration, bei der sich Plateauwerte ausbilden, ist dabei abhängig vom verwendeten Füllstofftyp und dessen Geometrie. Die Beschreibung der Erholung mit dem Agglomerationsmodell wird in Abschnitt 4.4.1 fortgeführt. Für alle untersuchten dynamisch perkolierenden Systeme wurden stationäre Zustände unter definierten thermischen und rheologischen Bedingungen experimentell erzeugt. Diese Zustände - während der Scherdeformation und nach langen Erholungszeiten - können im Folgenden verwendet werden, um die Komposite untereinander zu vergleichen. Dieser Vergleich wird in Abschnitt 4.4 vorgenommen.

4.2.3.3 GNP-Komposite und anisotrope Eigenschaften

Für die Messungen an GNP-Kompositen wurde das Messprogramm abgeändert, da Vorexperimente einen deutlich langsameren Anstieg der Leitfähigkeit mit der Prozesszeit zeigten. Die Zeit für den Aufbau wurde daher auf zwei Stunden, die Zeit für die Erholung auf 14 Stunden erhöht. In **Abbildung 4.24** sind die Ergebnisse des Aufbaus und der Erholung für ein Komposit mit 10 Ma.% GNP für die ersten zwei Stunden während der beiden Prozessschritte gezeigt. Bei den Messungen an CNT- und Ruß-Kompositen wurde der Prozessschritt des Aufbaus, wie in Abschnitt 4.2.3.1 beschrieben, nicht dargestellt, da dieser jeweils mit einer undefinierten Vorgeschichte beginnt und zunächst durch den Prozessschritt des Temperns gelöscht wurde. Für CNT- und Ruß-Komposite zeigte sich jedoch stets ein ähnlicher Leitfähigkeitsverlauf während des Aufbaus und der Erholung. Bei GNP-Kompositen zeigen sich dagegen deutliche Unterschiede.

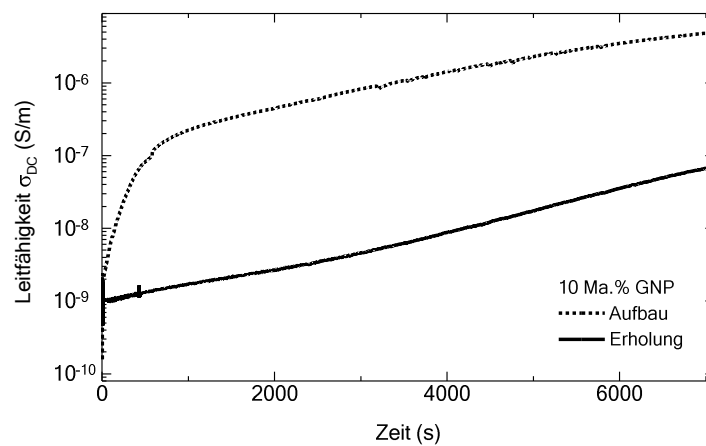


Abbildung 4.24 Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Gleichstromleitfähigkeit während des Aufbaus und der Erholung nach Scherdeformation bei 230 °C für ein Komposit mit 10 Ma.% GNP.

Während des Prozessschrittes des Aufbaus steigt die elektrische Leitfähigkeit zuerst innerhalb von 700 Sekunden um 4 Größenordnungen an und steigt dann langsamer, mit weniger als einer Größenordnung pro Stunde weiter. Ein Plateauwert wird nicht erreicht. Nach der Scherung, im Prozessschritt des Erholens ist kein schneller Anstieg zu erkennen und die elektrische Leitfähigkeit steigt mit der Erholungszeit mit weniger als eine Größenordnung pro Stunde an. Der unterschiedliche Anstieg in den beiden Prozessschritten kann möglicherweise durch Plättchenstruktur bedingt sein, die eine große Fläche aufweisen, was im Scherfeld zur Rotation der Plättchen und damit zu einer Plättchenorientierung führt.

Zur Überprüfung der vermuteten Orientierungseffekte wurde die anisotrope elektrische Leitfähigkeit im rheoelektrischen Messaufbau untersucht. Dafür wurde die Messung mit der in Abschnitt 3.1.3.1 beschriebenen Fingerelektrodengeometrie in der Scherebene und senkrecht dazu durchgeführt. Der Strom fließt bei dieser Messung innerhalb der Scherebene von Fingerelektrode zu Fingerelektrode und damit *parallel* zur Scherrichtung. Für eine Messung *senkrecht* zur Scherrichtung wird, wie in allen bisherigen Messungen, am gegenüberliegenden Ring simultan der Strom gemessen. Die Ergebnisse der Untersuchung der anisotropen Leitfähigkeit während der Scherdeformation und der Erholung sind in **Abbildung 4.25** für ein Komposit mit 10 Ma.% GNP abgebildet.

Während der Scherdeformation (**Abbildung 4.25 a**)) zeigt sich in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den Messrichtungen senkrecht und parallel ein Unterschied von zwei Größenordnungen. Ein Unterschied der Leitfähigkeit in den beiden Messrichtungen ist bereits vor dem Beginn der Scherdeformation vorhanden (Prozesszeit bis 7200 Sekunden).

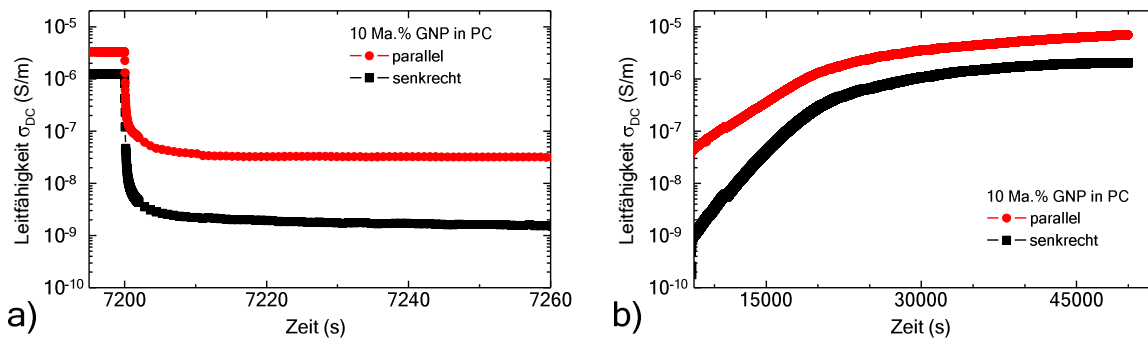


Abbildung 4.25 Vergleich des zeitlichen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit eines Komposits mit 10 Ma.% GNP parallel und senkrecht zur Scherebene **a)** während der Scherdeformation und **b)** während der Erholung.

Während des nachfolgenden Erholungsschritts (**Abbildung 4.25 b)**) erfolgt senkrecht zur Scherrichtung eine, im Vergleich zu CNT- oder Ruß-Kompositen, langsame Erholung der elektrischen Leitfähigkeit. **Abbildung 4.26** zeigt den Vergleich des Verlaufs der Leitfähigkeit senkrecht und parallel zur Scherrichtung während des Aufbaus und der Erholung in logarithmischer Zeitdarstellung. Die Messung erfolgte analog zu der in **Abbildung 4.24** dargestellten Messung, jedoch mit Fingerelektroden.

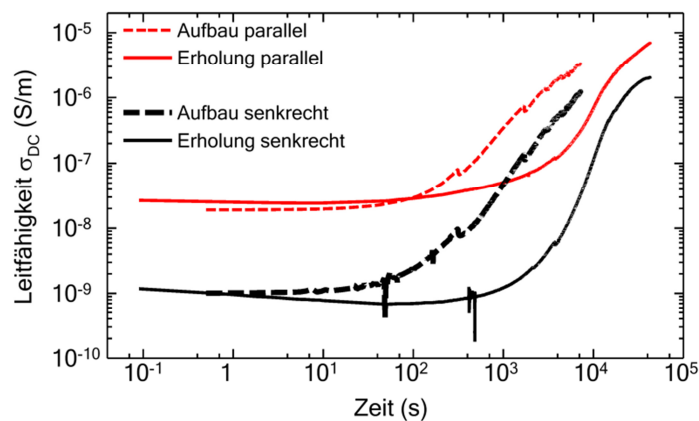


Abbildung 4.26 Vergleich des zeitlichen Verlaufs der anisotropen Leitfähigkeit eines Komposits mit 10 Ma.% GNP während des Aufbaus und der Erholung. Der Zeitpunkt des Beginns der Erholung wurde auf null gesetzt.

Während der Erholung bleibt die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Scherebene um eine Größenordnung größer, als senkrecht dazu. In diesem GNP-Komposit ist damit eine anisotrope elektrische Leitfähigkeit über das gesamte Messprogramm hinweg zu beobachten. Das führt zu der Vermutung, dass während der Präparation der Proben (Heißpressen und Schmelzmischen) die GNP bereits orientiert wurden und während der Erholung keine Gleichverteilung der Ausrichtung erreicht wird, da die Diffusionskoeffizienten (siehe **Tabelle 4**) von GNP deutlich geringer als die von CNT oder

Ruß sind. Die Translations- oder Rotationsdiffusion scheint jedoch ausreichend hoch, um die orientierten Füllstoffpartikel untereinander in Kontakt zu bringen. Dies sollte bei orientierten GNP zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit führen, die in der Scherebene höher als senkrecht dazu liegt. Eine schematische Darstellung der Füllstofforientierung während der Prozessschritte ist in **Abbildung 4.27** dargestellt. Während der Scherdeformation werden die Partikel erneut ausgerichtet, was zum Absenken der Leitfähigkeit führt. Da die Dynamik während der Erholung und des Aufbaus unterschiedlich ist, ist zu vermuten, dass durch die Scherung die Morphologie irreversibel verändert wird. Die Leitfähigkeit in der Scherebene ist stets höher, was für mehr Kontakte entlang des Scherfeldes spricht. Während der Erholung entstehen weitere Kontakte zwischen den Plättchen aufgrund der Translations- und Rotationsdiffusion der Plättchen.

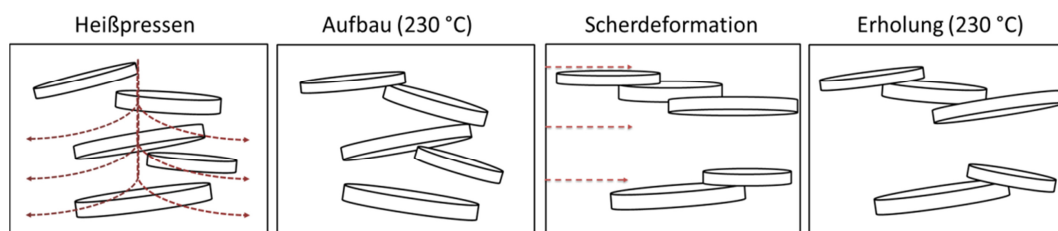


Abbildung 4.27 Schematische Darstellung der Orientierung der GNP am Ende der Prozessschritte. Die roten Linien stellen das Scherfeld dar.

Mittels Kleinwinkelröntgenstreuung wurde die Vermutung überprüft, dass die GNP durch den Präparationsprozess (Heißpressen) bereits orientiert werden. Dafür wurde eine Probe mit 10 Ma.% GNP mit senkrecht und parallel einfallendem Röntgenstrahl gemessen. Die 2-D Detektorbilder und die zugehörigen Ausrichtungen der Probe zum einfallenden Strahl sind in **Abbildung 4.28** dargestellt. Die Messungen wurden von der Arbeitsgruppe STÜHN (TU Darmstadt) durchgeführt.

Die beiden Detektorbilder zeigen deutliche Unterschiede. Bei der Messung mit senkrecht zur Probe einfallendem Strahl ist ein isotropes Streubild zu erkennen. Dies zeigt, dass der Strahl an den GNP isotrop gestreut wird und die GNP senkrecht zum einfallenden Strahl ausgerichtet sind. Für die Messung mit parallel einfallendem Strahl wurde die Probe um 90° gedreht. Das resultierende Streubild ist anisotrop und bestätigt die Vermutung der anisotropen Ausrichtung der GNP durch das Heißpressen. Durch den Beamstop, der ein direktes Auftreffen des nicht gestreuten Röntgenstrahls auf den Detektor verhindert, können im mittleren Bereich ($q_{st} = 0$) des Detektors keine Daten aufgenommen werden.

Aus den Detektorbildern wurden die in **Abbildung 4.29** dargestellten Kurven erstellt, die den Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektorbetrags und des Winkels θ (siehe **Abbildung 4.28**) zeigen. Bei der Anpassung eines Potenzgesetzes an die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektorbetrags (**Abbildung 4.29 a**) ergibt sich ein Abfall mit einem Exponenten von 3,37. Aus der Simulation von Streubildern von kolloidalen frei verteilten Scheiben wird ein Abfall der Intensität proportional zu q_{st}^{-2} erwartet^[173]. Aus Messungen an Ruß-Kompositen ist bekannt, dass die Oberflächenfraktalität und die Massenfraktalität der Aggregate zu einem zusätzlichen Abfall der

Intensität führen und damit zu einem Exponenten der über dem Wert von 2 liegt^[121]. Dies könnte bei der Streuung an den GNP-Partikeln auch der Fall sein, da diese eine hohe spezifische Oberfläche haben.

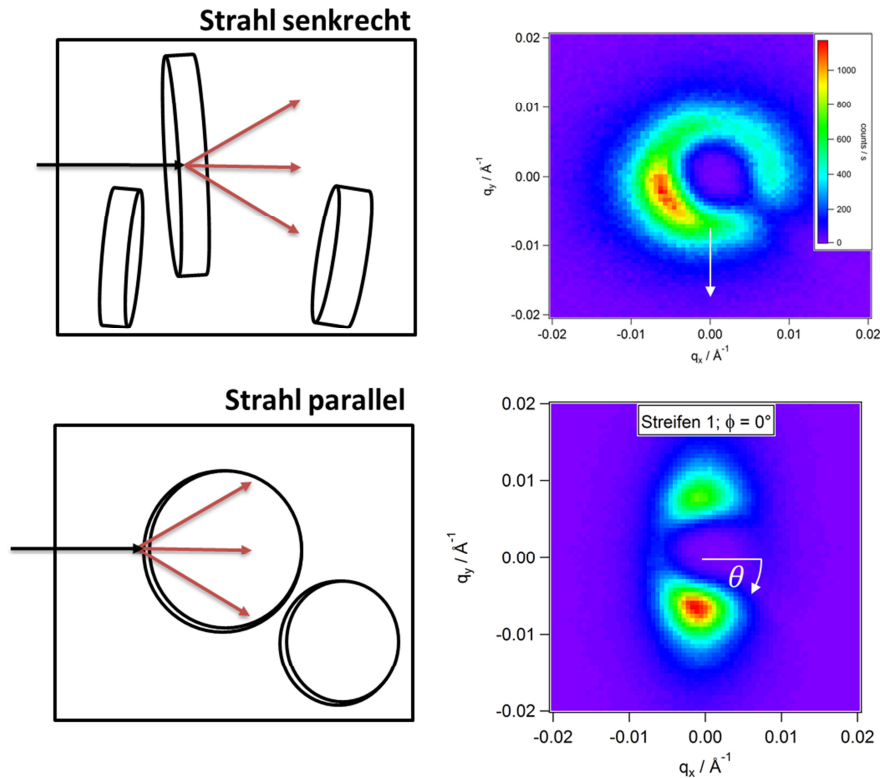


Abbildung 4.28 Vergleich der Detektorbilder bei senkrechter und paralleler Einfallsrichtung des Röntgenstrahls aus SAXS Messungen eines Komposits mit 10 Ma.% GNP bei Raumtemperatur. Die Messungen wurden von der AG Stühn (TU Darmstadt) durchgeführt.

In **Abbildung 4.29 b)** ist ein Vergleich der beiden Streuintensitäten in Abhängigkeit des Winkels für beide Einfallsrichtungen des Strahls dargestellt. Es zeigt sich bei parallelem Strahleinfall ein Maximum der Intensität bei Winkeln von 90° und 270° . Bei senkrechtem Einfall ist nur eine geringe Zunahme der Intensität mit dem Winkel zu erkennen. Diese ist wahrscheinlich auf eine Variation der Probendicke oder eine leichte Ungenauigkeit in der Probenausrichtung zurückzuführen. Die deutliche Abhängigkeit der Probenorientierung zum einfallenden Röntgenstrahl bestätigt die Vermutung, dass die GNP im Komposit bereits nach dem Heißpressen orientiert sind.

ABBASI ET AL. berechneten aus dem Fließprofil von Kompositschmelzen während des Heißpressens eine Abschätzung der Scherrate^[174]:

$$\dot{\gamma} = \frac{3v}{H^3} \sqrt{4z^2(z-H)^2 + \frac{r^2}{2}(2z-H)^2} \quad (4.5)$$

Dabei ist r der Radius der gepressten Probe, H die Starthöhe der Presse, v die Geschwindigkeit der Presse und z die Dicke der Probe nach dem Pressen. In die Berechnung geht die Annahme des newtonischen Fließverhaltens der Schmelze ein. Bei hochgefüllten Schmelzen wird die Scherrate geringer durch die starke Scherverdünnung (siehe Abschnitt 4.2.3.4). In den Experimenten ist der

Radius eines extrudierten Stranges $r = 2 \text{ mm}$ und $z = 1 \text{ mm}$. Die Starthöhe der Presse wird mit $1,5 \text{ mm}$ angenommen. Die Geschwindigkeit der Presse beim Schließen betrug $v = 0,6 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Mit diesen Werten folgt eine abgeschätzte Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$.

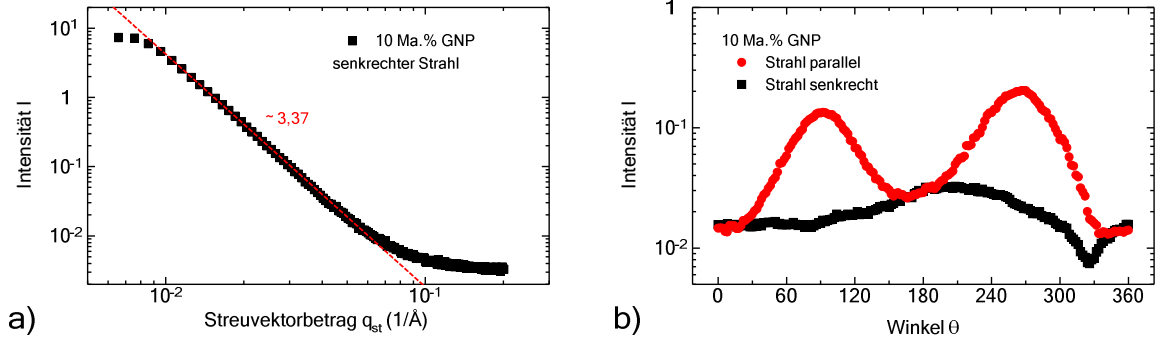


Abbildung 4.29 Aufgenommene Streuintensitäten für ein Komposit mit 10 Ma.% GNP **a)** in Abhängigkeit des Streuvektorbetrags und **b)** in Abhängigkeit des Winkels für beide in **Abbildung 4.28** angegebenen Einfallsrichtungen des Strahls. Die Daten in **a)** wurden mit einem Potenzgesetz ($I \sim q_{st}^{-3,37}$) angepasst.

Eine charakteristische Größe zur Abschätzung der Orientierung von Plättchen mit der lateralen Ausdehnung b im Scherfeld ist die *Peclet-Zahl*, das Verhältnis von hydrodynamischer Bewegung durch Scherung zur BROWNSchen-Diffusion^[175]:

$$Pe_T = \frac{\dot{\gamma} b^2}{D_T(\dot{\gamma})}, \quad Pe_R = \frac{\dot{\gamma}}{D_R(\dot{\gamma})}, \quad (4.6)$$

In der Arbeit von REDDY wurde mittels einer kombinierten rheologischen und optischen Laserstreumethode ein Potenzgesetz ermittelt, das die *Peclet-Zahl* und den mittleren Orientierungswinkel Ψ von GNP in einem niederviskosen Medium verbindet^[176]:

$$\Psi = Pe_R^{-0,05} \cdot 45^\circ. \quad (4.7)$$

Ein mittlerer Winkel von 0° entspricht dabei der völligen Ausrichtung der GNP in Richtung des Scherfeldes. Mittels der in **Tabelle 4** angegebenen Rotationsdiffusionskoeffizienten von oblaten Ellipsoiden wurde mit Gleichung 4.6 und Gleichung 4.7 der Orientierungswinkel für verschiedene Plättchendurchmesser und Scherraten bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 10** dargestellt.

Aus der ausgeschlossenen Volumen-Theorie (siehe 2.1.5) lässt sich der Orientierungswinkel auch über die Perkolkationskonzentration und das Aspektverhältnis der GNP abschätzen. Das ausgeschlossene Volumen von Scheiben in Abhängigkeit des Orientierungswinkels ist^[45]:

$$\langle V_e \rangle = b^3 [2\pi\Psi - \pi \sin(2\Psi)] \quad (4.8)$$

Die Perkolkationskonzentration hängt nach Gleichung 2.20 mit dem ausgeschlossenen Volumen der Scheiben zusammen über^[45]:

$$\phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle V}{\langle V_e \rangle}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle \pi b^2 d}{b^3 [2\pi\Psi - \pi \sin(2\Psi)]}\right) \quad (4.9)$$

Dabei wurde verwendet, dass das Volumen der Scheibe $V = \pi b^2 d$ ist. Durch Einsetzen des Aspektverhältnisses von 1/1500 (Herstellerangaben) und der Perkolkationskonzentration von $\phi_c = 4,9 \%$ (in Volumenprozent) ist mittels Gleichung 4.9 eine Abschätzung des Orientierungswinkels möglich. Dafür wurden die in **Tabelle 3** dargestellten Werte des gesamten ausgeschlossenen Volumens $\langle V_{ex} \rangle$ für unendliche dünne Scheiben als obere Grenze und für deformierbare Kugeln als untere Grenze verwendet:

$$15^\circ \leq \Psi \leq 17,5^\circ \quad (4.10)$$

Beide Abschätzungen des Orientierungswinkels (Gleichung 4.7 und Gleichung 4.9) zeigen, dass eine hohe Orientierung der GNP-Plättchen vorliegt. Mit einer Messmethode mit der unabhängig von der lateralen Ausdehnung der Orientierungswinkel bestimmt werden kann ist zudem über Gleichung 4.9 eine Abschätzung des Aspektverhältnisses der GNP möglich.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Analyse, dass die plättchenförmigen GNP durch Scherung in der Polymermatrix orientiert werden und dies zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit führt. Eine erste Abschätzung ergibt einen Orientierungswinkel der GNP von etwa 15° nach der Präparation durch Heißpressen und von etwa 13° währen der Scherdeformation. Diese Werte sind jedoch aufgrund der geringen Menge an vorliegenden Daten, an denen das verwendete Potenzgesetz bestimmt wurde, mit einem großen Fehler behaftet. Für eine weiterführende Analyse des Orientierungswinkels und der Berechnung des Aspektverhältnisses wäre daher eine kombinierte Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Orientierungswinkels bei definierter Scherrate nötig.

Tabelle 10 Peclet-Zahlen, Rotationsdiffusionskoeffizienten und Abschätzung des Orientierungswinkels (Gl. 4.7) in Abhängigkeit des Plttchendurchmessers und der Scherrate von oblaten Ellipsoiden im Scherfeld bei einer Viskosität von 6409 Pas, bei einer Temperatur von 230°C und einer Plttchendicke von 10 nm.

Durchmesser	Scherrate $\dot{\gamma}$ (1/s)	D_R (1/s)	Peclet-Zahl Pe_R	Orientierungswinkel Ψ
15 μm	1	$2,99 \cdot 10^{-11}$	$3,32 \cdot 10^{10}$	13°
15 μm	0,1	$2,99 \cdot 10^{-11}$	$3,32 \cdot 10^9$	15°
100 nm	1	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^4$	28°
100 nm	0,1	$9,3 \cdot 10^{-5}$	1075	31°

Zum Vergleich der Daten mit denen eines isotropen Füllstoffs wurde ein Komposit mit 10 Ma.% des Rußes L6G untersucht. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4.30** dargestellt. Vor der Scherdeformation sind hier die elektrischen Leitfähigkeiten auf einem Niveau und damit isotrop. Durch die

Scherdeformation wird die Leitfähigkeit in beiden Messrichtungen abgesenkt, jedoch fällt die Leitfähigkeit in der senkrechten Richtung um drei Größenordnungen stärker ab als in paralleler Richtung.

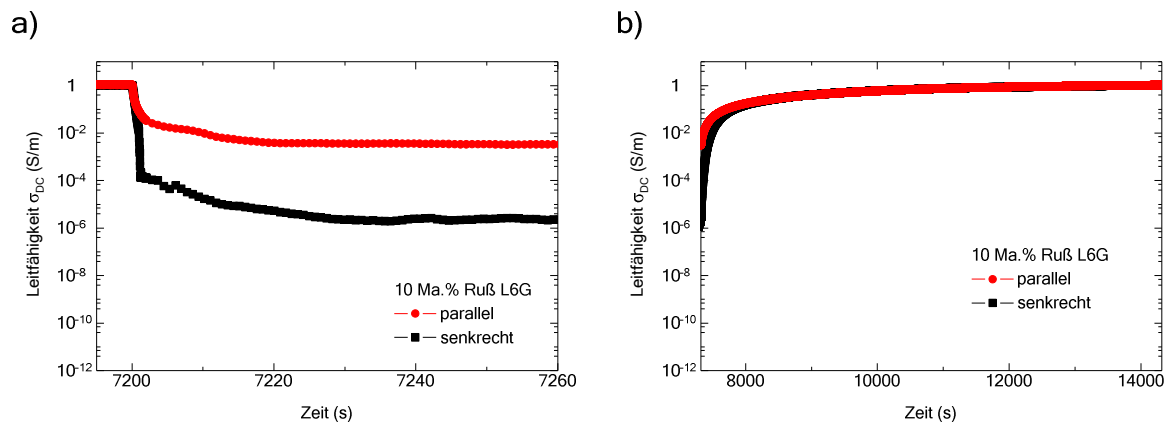


Abbildung 4.30 Zeitlicher Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines Komposits mit 10 Ma.% L6G innerhalb und senkrecht zur Scherebene und während der **a)** Scherdeformation und **b)** der Erholung

Es zeigt sich also, dass die Scherung auch bei nahezu kugelförmigen Füllstoffen zu einer anisotropen Leitfähigkeit führt. In diesem Fall kann auf die Ausbildung orientierter höherkonzentrierter Bereiche („Perlenketten“), die sich während der Scherdeformation entlang des Scherfeldes ausrichten, geschlossen werden. Kombinierte rheologische und lichtmikroskopische Untersuchungen an CNT-Kompositen in Epoxidharz zeigen solche „wurmartigen“ CNT-Überstrukturen während kontinuierlicher Scherung entlang des Scherfeldes ^[103]. Die Erholung des Ruß-Komposits zeigt, dass durch die Scherdeformation eingeprägte Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in der ruhenden Schmelze innerhalb von 1000 Sekunden verschwindet und sich für beide Messrichtungen der gleiche Leitfähigkeitsverlauf für lange Erholungszeiten ergibt. Die höhere Translationsdiffusion (vgl. **Tabelle 4**) und die größere Anzahl an Rußaggregaten im Vergleich zu den GNP führt zu einer Gleichverteilung der Partikel, was in einer isotropen elektrischen Leitfähigkeit resultiert.

4.2.3.4 Scherratenabhängige elektrische Leitfähigkeit und Viskosität

Bei den Untersuchungen an CNT- und Ruß-Kompositen wurde festgestellt, dass sich während der Scherdeformation innerhalb einer Zeitspanne von 30 Sekunden stationäre Werte für die elektrische Leitfähigkeit und die transiente Viskosität einstellen. Ziel der in diesem Abschnitt dargestellten Experimente ist die Bestimmung der stationären Werte in Abhängigkeit von der Scherrate der verschiedenen Füllstoffsysteme. Von Messungen an CNT-Kompositen ist bekannt, dass die Werte des stationären Zustands unabhängig von der thermo-rheologischen Vorgeschichte erreicht werden und von der Scherrate abhängen ^[67]. Unter der Annahme der Unabhängigkeit der stationären Werte von der Vorgeschichte wurden nach der Erholung für jedes Füllstoffsystem aufsteigend sechs Scherraten für jeweils 60 Sekunden gemessen und aus den Daten die stationäre elektrische Leitfähigkeit und

stationäre transiente Viskosität bestimmt. Die zeitabhängigen Verläufe der beiden Messgrößen sind im Anhang angefügt.

Abbildung 4.31 zeigt für CNT-Komposite die stationären Werte der elektrischen Leitfähigkeit und der transienten Viskosität, die sich nach 60 Sekunden unter Scherdeformation bei der jeweiligen Scherrate einstellen. Für CNT-Komposite ist die stationäre elektrische Leitfähigkeit für Scherraten kleiner als $0,1 \text{ s}^{-1}$ konstant und nimmt für höhere Scherraten ab. Bei Kompositen unter $0,5 \text{ Ma.}\%$ fällt der Wert auf den Leitfähigkeitswert der Polymermatrix ab. In diesem Fall wird das elektrische Leitungsnetzwerk vollständig zerstört.

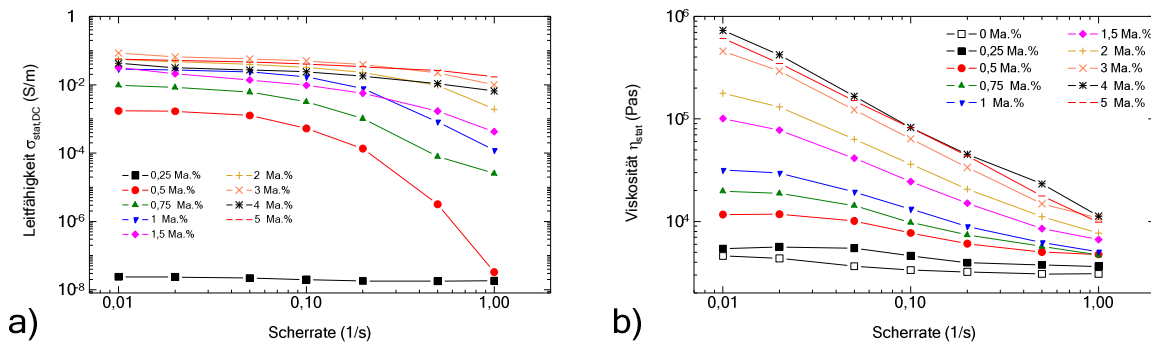


Abbildung 4.31 Verlauf der **a)** stationären elektrischen Leitfähigkeit und der **b)** stationäre Viskosität mit der Scherrate für Komposite mit verschiedenen CNT-Konzentrationen bei $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Für höhere Konzentrationen sind die stationären elektrischen Leitfähigkeiten bei geringen Scherraten konstant und fallen für höhere Scherraten (ab etwa $0,1 \text{ s}^{-1}$) um etwa eine Größenordnung ab. Die stationäre Viskosität ist bei Konzentrationen von $0,25 \text{ Ma.}\%$ nahezu unabhängig von der Scherrate. Bei höheren Konzentrationen steigt die stationäre Viskosität bei einer Scherrate von $0,01 \text{ s}^{-1}$ um bis zu zwei Größenordnungen an und fällt für höhere Scherraten ab. Diese Scherverdünnung (Thixotropie) ist typisch für wechselwirkende Füllstoffsysteme^[177].

Die Scherratenabhängigkeit der stationären elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität von CNT Kompositen wurde zuerst von KARCHENKO und OBERZUT in einer Polypropylenmatrix (PP) untersucht^[51]. Die stationäre Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate wurde in dieser Arbeit mit der CARREAU-Gleichung beschrieben:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left[1 + (\dot{\gamma} \tau_{\eta})^2 \right]^{-n} \sim \dot{\gamma}^{-m_{\eta}} \quad (4.11)$$

In dieser Gleichung ist τ_{η} eine charakteristische Zeit, $\dot{\gamma}$ die Scherrate und m_{η} der Exponent für die Scherverdünnung. Die Anpassung von m_{η} ergab in dieser Arbeit für eine Probe oberhalb der Perkolkationskonzentration ($2,5 \text{ Ma.}\%$ CNT in PP) einen Wert von $0,76$. Dies ist ein typischer Wert für stark verschlaufte Polymersysteme^[51].

In Analogie zur CARREAU-Gleichung kann der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit beschrieben werden^[51]:

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_0 [1 + (\dot{\gamma}\tau)^2]^{-n} \sim \dot{\gamma}^{-m_\sigma} \quad (4.12)$$

wobei m_σ der Koeffizient für den Leitfähigkeitsabfall ist. Der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit ist dabei auf die Reduktion der CNT-Kontakte durch Orientierung oder auf die Zerstörung der Agglomerate im Scherfeld zurückzuführen^[68, 170].

In **Tabelle 11** sind die Exponenten aus der Anpassung der beiden Gleichungen 4.11 und 4.12 dargestellt. Es wurde jeweils eine Konzentration unterhalb, im Bereich und oberhalb der Perkulationskonzentration angepasst. Für das CNT-Komposit sind dies 0,25 Ma.%, 0,5 Ma.% und 4 Ma.%. Im Bereich der Perkulationskonzentration steigen beide Exponenten an, wobei die Steigerung des Exponenten für die Leitfähigkeit im Vergleich zum Exponenten der Viskosität stärker ansteigt. Dieser ist auf die Zerstörung des leitfähigen Netzwerks zurückzuführen, das im Bereich der Perkulationskonzentration bereits bei kleinen Scherungen zerstört wird. Oberhalb der Perkulationskonzentration existiert das leitfähige Netzwerk auch während der Scherdeformation, so dass der Exponent m_σ wieder kleiner wird. Der Exponent der Viskosität steigt hingegen für Proben über der Perkulationskonzentration weiter an, was auf einen anderen zugrundeliegenden Mechanismus hindeutet. Während der Exponent der Leitfähigkeit maßgeblich durch den Kontakt der Füllstoffe beeinflusst wird, hat beim Exponenten für die Viskosität die Wechselwirkung zwischen Füllstoffen und polymerer Matrix einen Einfluss. Die angepassten Werte für CNT-Komposite aus den Arbeiten von SKIPA und KARCHENKO, bei denen der Viskositäts-Exponent m_η bei 0,41 beziehungsweise 0,76 lag, sind nach den beschriebenen Erkenntnissen Proben oberhalb der Perkulationskonzentration zuzuordnen^[51, 68].

In **Abbildung 4.32** bis **Abbildung 4.34** sind die stationären Werte für alle drei Ruß-Komposite für verschiedene Ruß-Konzentrationen dargestellt. Der Kurvenverlauf der stationären Leitfähigkeit und der Viskosität ist ähnlich wie bei den CNT-Kompositen. Es ergeben sich auch hier drei Bereiche. Für Proben unterhalb einer kritischen Konzentration ist für beide Werte nur eine geringe Abhängigkeit von der Scherrate existent. In der Nähe der kritischen Konzentration steigt die Leitfähigkeit für niedrige Scherraten an und fällt bei höheren Scherraten auf das Niveau der Polymermatrix zurück.

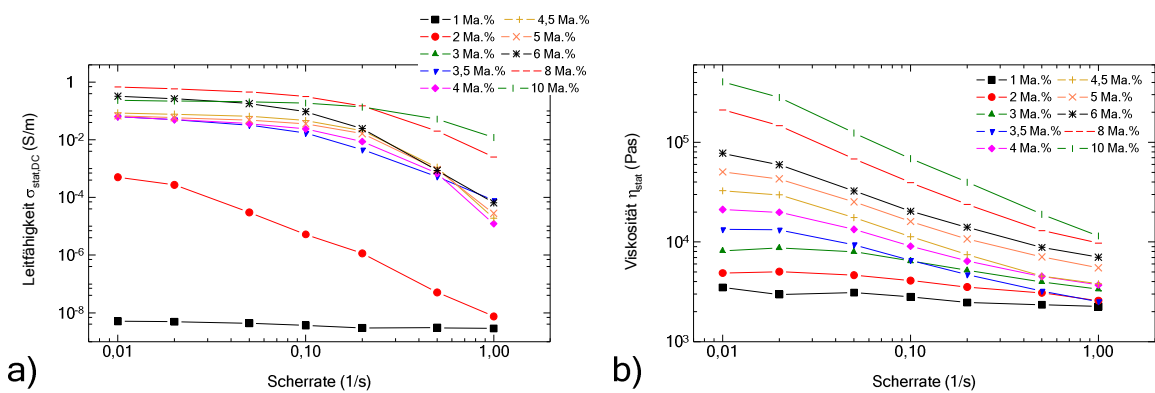


Abbildung 4.32 Verlauf der **a)** stationären elektrischen Leitfähigkeit und der **b)** stationäre Viskosität mit der Scherrate für Composite mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes XE2 bei 230 °C.

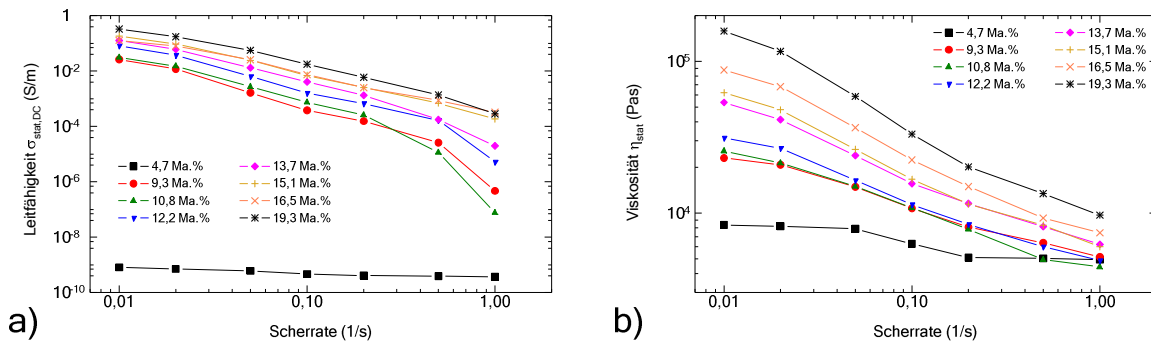


Abbildung 4.33 Verlauf der **a)** stationären elektrischen Leitfähigkeit und der **b)** stationäre Viskosität mit der Scherrate für Komposite mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes L6G bei 230 °C.

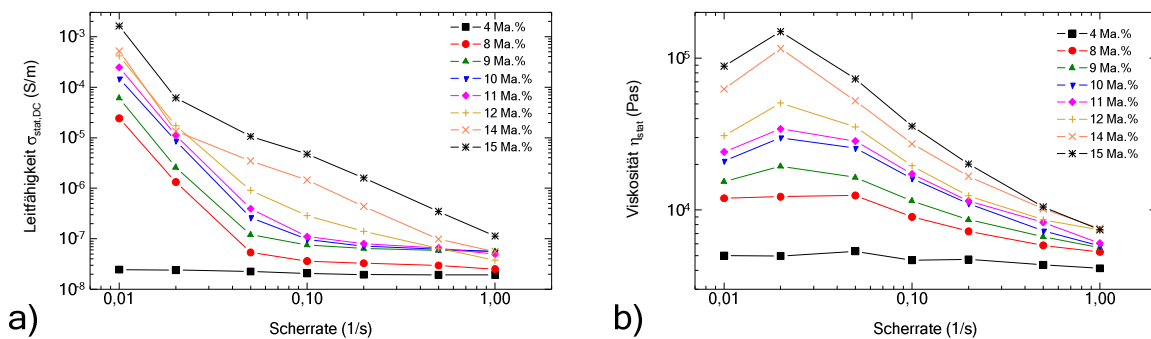


Abbildung 4.34 Verlauf der **a)** stationären elektrischen Leitfähigkeit und der **b)** stationäre Viskosität mit der Scherrate für Komposite mit verschiedenen Konzentrationen des Rußes P300 bei 230 °C.

Unterschiede zu diesem Verhalten ergeben sich bei Kompositen mit dem niederstrukturierten Ruß P300. Hier fällt im Bereich kleiner Scherraten ($0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $0,1 \text{ s}^{-1}$) die stationäre elektrische Leitfähigkeit stärker ab als bei höheren Scherraten. Dieses Ergebnis passt zu der verzögerten Agglomeration, die bei diesen Kompositen gefunden wurde (siehe Abschnitt 4.2.3.2). Die Vermutung war, dass während der Verzögerungszeit bei niedrigen Ruß-Konzentrationen zuerst isolierte Agglomerate gebildet werden, die nur zu einem geringen Anstieg der Leitfähigkeit führen. Erst nach der Verzögerungszeit, bei der die kritische Agglomeratkonzentration überschritten wird, kontaktieren sich diese und die Leitfähigkeit steigt an. Vermutlich führt dieser verzögerte Prozess, in den Untersuchungen zur Scherratenabhängigkeit, zu dem beschriebenen Abfall der stationären Leitfähigkeit, da bei geringer Scherrate zuerst die großen Agglomerate den Kontakt verlieren und die Leitfähigkeit stark abfällt und bei Anstieg der Scherrate diese vereinzelt Agglomerate zerstört werden.

Zusammen mit den Ergebnissen für die CNT-Komposite sind in **Tabelle 11** die beiden Exponenten der Viskosität und der Leitfähigkeit für die drei Ruß-Komposite dargestellt. Als Konzentrationen unterhalb, im Bereich und oberhalb der Perkulationsgrenze wurde bei dem Ruß XE2 1 Ma.%, 2 Ma.% und 6 Ma.%, bei dem Ruß L6G 4,7 Ma.%, 9,7 Ma.% und 19,3 Ma.% und dem Ruß P300 4 Ma.%, 8 Ma.% und 15 Ma.% verwendet.

Tabelle 11 Exponenten aus der Anpassung der CARREAU-Gleichung (Gl. 4.11 und Gl. 4.12) an die stationäre Viskosität und stationäre elektrische Leitfähigkeit für Ruß- und CNT-Komposite.

	CNT		Ruß XE2		Ruß L6G		Ruß P300	
	m_σ	m_η	m_σ	m_η	m_σ	m_η	m_σ	m_η
$\phi < \phi_c$	0,07	0,13	0,15	0,13	0,19	0,14	0,06	0,08
$\phi \approx \phi_c$	7,98	0,28	4,25	0,26	3,93	0,33	4,22	0,31
$\phi > \phi_c$	1,04	0,93	9,23	0,55	1,87	0,63	1,48	0,84

Die Abhängigkeiten der Exponenten der Viskosität als auch für die der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration sind für alle Systeme ähnlich. Daraus folgt, dass der Transportmechanismus für Ruße und CNT bei der Zerstörung des Netzwerks ähnlich sein muss. Durch die Abhängigkeit der Koeffizienten von der Konzentration zeigen sich auch in diesen Untersuchungen die Unterschiede, die durch die Struktur und Geometrie der Füllstoffe hervorgerufen werden.

Für das GNP-Komposit mit einer Füllstoffkonzentration von 10 Ma.% wurde das Messprogramm verändert und die Zeiten für Aufbau und Erholung verlängert. Die thermo-rheologische Vorgeschichte unterscheidet sich daher von denen der CNT- und Ruß-Komposite. Die Koeffizienten, die sich aus der Anpassung an die Daten der Scherratenvariation beim GNP-Komposit mit 10 Ma.% ergeben, liegen bei $m_\eta = 0,38$ und $m_\sigma = 0,76$. Die dafür verwendeten Daten sind im Anhang angefügt.

4.2.4 Vergleich der Kohlenstoffallotrope mithilfe des Agglomerationsmodells

Das Agglomerationsmodell beschreibt den zeitabhängigen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen mit beweglichen, attraktiv wechselwirkenden Füllstoffen in der ruhenden Schmelze und unter Einfluss von Scherung. Aus der Anpassung des Modells an den gemessenen zeitabhängigen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit werden kinetische Koeffizienten erhalten. Diese können verwendet werden, um die Geschwindigkeit des Aufbaus oder der Zerstörung eines Füllstoffnetzwerkes zu quantifizieren. Der Aufbau eines Füllstoffnetzwerkes wird dabei als eine Agglomeration von Füllstoffen oder als eine Anlagerung von Füllstoffstoffen an bereits vorhandene Agglomerate beschrieben, welche unter dem Einfluss von Scherung wieder zerstört werden können. Durch die Bildung der Agglomerate erhöht sich die Agglomeratkonzentration. Wird die kritische Agglomeratkonzentration überschritten, werden durch die Agglomerate neue leitfähige Pfade erschaffen. Dies führt zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Das Modell ist in Abschnitt 2.1.7 beschrieben.

Im folgenden Abschnitt sollen die experimentellen Daten von Kompositen mit einem Füllstoff mithilfe des Agglomerationsmodells analysiert werden. Das Ziel dabei ist es, den zeitabhängigen Verlauf der

Leitfähigkeiten von Kompositen zu beschreiben, sodass die Ergebnisse später für den Vergleich von kombinierten Füllstoffsystemen verwendet werden können (Abschnitt 4.4.1).

In **Abbildung 4.35** ist der logarithmische Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines CNT-Komposits mit 1 Ma.% Füllstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Erholungszeit dargestellt. Die Erholungszeit beginnt dabei am Ende der Prozesszeit der Scherdeformation (3720 Sekunden). Die verwendeten Anpassungsparameter sind in **Tabelle 12** zusammengefasst.

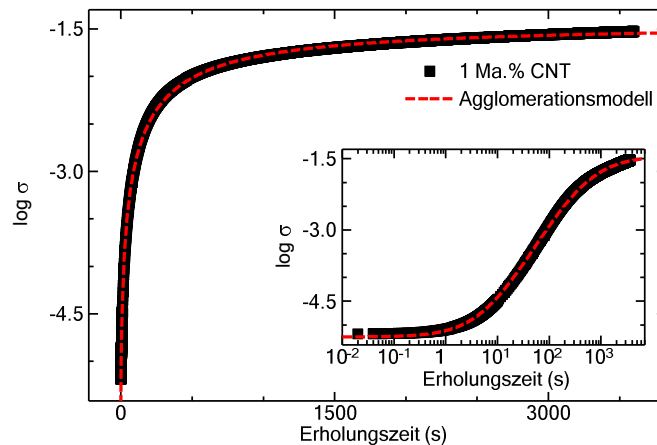


Abbildung 4.35 Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines CNT-Komposits mit einer Füllstoffkonzentration von 1 Ma.% während der Erholung. Die kleine Abbildung zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit in logarithmischer Zeitdarstellung.

Bei der Anpassung des Agglomerationsmodells sind einige der Parameter miteinander gekoppelt, z.B. die Anfangskonzentration der Agglomerate $p_{A,0}$, die Perkulationskonzentration der Agglomerate $p_{A,c}$ und die Konzentration für lange Zeiten $p_{A,\infty}$. Zur Anwendung des Modells werden daher einige der Parameter festgelegt. Aus TEM-Aufnahmen von agglomerierten CNT-Kompositen kann abgeschätzt werden, dass die Konzentration der CNT in den Agglomeraten für lange Erholungszeiten etwa einem Wert von $p_{A,\infty} = 0,3$ entspricht^[65]. Für die Anpassung wurde zusätzlich die Perkulationskonzentration der Agglomerate auf $p_{A,c} = 0,2$ festgelegt, welches der Perkulationskonzentration von Kugeln bei freier Positionierung im Kontinuum entspricht^[178]. Zudem wurde die Matrixleitfähigkeit für Komposite mit einem Füllstofftyp als gleich angenommen, variiert jedoch zwischen den verschiedenen Kompositen. Im Agglomerationsmodell sind nach diesen Festlegungen der kinetische Aufbaukoeffizient k_0 , die Agglomeratleitfähigkeit σ_A und die Anfangskonzentration der Agglomerate $p_{A,0}$ die freien Parameter zur Anpassung des Leitfähigkeitsverlauf.

Bei der Anpassung an den gemessenen Leitfähigkeitsverlauf von CNT-Kompositen mit hohen Füllstoffkonzentrationen (über 2 Ma.%) können Fehler für den kinetischen Koeffizienten entstehen, da der Zustand des leitfähigen Netzwerks, der sich während der Scherdeformation einstellt, von dem Zustand abweichen kann, der sich bei Agglomeration von frei verteilten Partikeln bei gleicher Agglomeratkonzentration p_A einstellt^[64, 66]. Dies führt in den ersten Sekunden der Erholung zu

Abweichungen des Modells von den experimentellen Daten. **Abbildung 4.36** zeigt den Verlauf der Leitfähigkeiten für drei CNT-Komposite mit unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen und die für dieses System bestimmten kinetischen Koeffizienten sowie deren Fehler.

Tabelle 12 Übersicht über die Parameter aus der Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen mit unterschiedlichen Kohlenstoffallotropen während der Erholung. Bei dem GNP-Komposit sind die Parameter der senkrechten Messung angegeben.

	$p_{A,\infty}$	$p_{A,c}$	$p_{A,0}$	σ_M (S/m)	σ_A (S/m)	k_0 (s ⁻¹)	μ	s
CNT (1 Ma.%)	0,3	0,2	0,2013	$2 \cdot 10^{-10}$	2,31	$6,16 \cdot 10^{-3}$	2	0,73
Ruß XE2 (3 Ma.%)	0,3	0,2	0,1989	$4 \cdot 10^{-10}$	1,6	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2	0,73
Ruß P300 (8 Ma.%)	0,3	0,2	0,1985	$8 \cdot 10^{-10}$	2,0	$4,0 \cdot 10^{-5}$	2	0,73
GNP (10 Ma.%)	0,3	0,2	0,1897	$2 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	2	0,73

Der kinetische Koeffizient steigt mit der Füllstoffkonzentration an und bleibt dann für Komposite mit einer CNT-Konzentration von über 2 Ma.% nahezu konstant. Der Anstieg ist vermutlich auf den mittleren Abstand zwischen den Partikeln zurückzuführen, der mit steigender Füllstoffkonzentration abnimmt. Für sehr hohe Füllstoffkonzentrationen bleiben die Partikel auch während der vorherigen Scherdeformation in Kontakt und der Agglomerationsprozess ist aufgrund des geringen Partikelabstands und der höheren Anfangskonzentration der Agglomerate nach sehr kurzer Zeit abgeschlossen. Dies führt zu nahezu identischen kinetischen Koeffizienten bei hohen Füllstoffkonzentrationen. Die Diffusionskoeffizienten der CNT und der bereits gebildeten CNT-Agglomerate hängen von der Temperatur, der Partikelgröße und der Viskosität ab. Die Viskosität steigt mit der Füllstoffkonzentration an und der dadurch langsamere Diffusionskoeffizient wirkt bei hohen Konzentrationen dem Agglomerationsprozess entgegen.

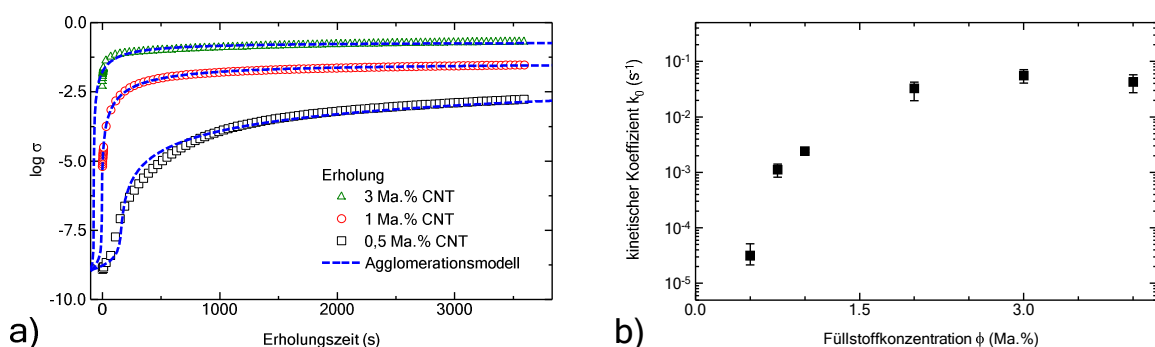


Abbildung 4.36 a) Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von CNT-Kompositen mit unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen während der Erholung. b) Kinetische Aufbaukoeffizienten in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration, welche aus dieser Anpassung erhalten wurden.

Zusätzlich wurde für CNT-Komposite getestet, ob die Verwendung verschiedene Ordnungen der Differentialgleichung 2.26 die Konvergenz (mittlere quadratische Abweichung) der Anpassung verbessern. Bei Füllstoffkonzentrationen im Bereich der 0,5 Ma.% und 1 Ma.% führten die Anpassung mit der Gleichung erster und zweiter Ordnung zu vergleichbaren Ergebnissen. Bei gebrochen rationaler Ordnung im Bereich zwischen $n = 1$ und $n = 2$ kann für jeden Einzelfall eine bessere Konvergenz erreicht werden, die kinetischen Koeffizienten und Agglomeratleitfähigkeiten zwischen einzelnen Kompositen sind dann jedoch nicht mehr vergleichbar. Bei höheren Konzentrationen ergibt sich bei der Verwendung der Gleichung zweiter Ordnung eine höhere Konvergenz der Anpassung, so dass diese für die weitere Analyse verwendet wurden.

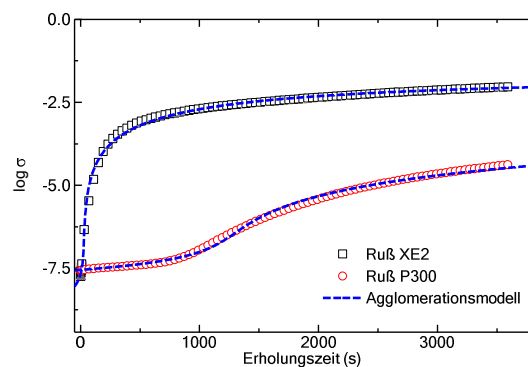


Abbildung 4.37 Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Ruß-Kompositen mit 3 Ma.% des Rußes XE2 und 8 Ma.% des Rußes P300 während der Erholung.

In **Abbildung 4.37** ist der mithilfe des Agglomerationsmodells angepasste Leitfähigkeitsverlauf während der Erholung für den hochstrukturierten Ruß XE2 und den niederstrukturierten Ruß P300 im Vergleich dargestellt. Dafür wurden Komposite mit Ruß-Konzentrationen verwendet, bei denen erstmals ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit während der Erholung festgestellt wurde und damit beide Konzentrationen im Bereich der Perkolkationskonzentration liegen. Ein Vergleich bei gleichen Ruß-Konzentrationen wurde nicht vorgenommen, da entweder das Komposit mit dem Ruß P300 bei 3 Ma.% kein leitfähiges Netzwerk aufbaut oder das elektrische Netzwerk des Komposits mit 8 Ma.% des Rußes XE2 während der Scherung nicht vollständig zerstört wird. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Ruße führen bei der Anpassung des Agglomerationsmodells auch zu unterschiedlichen kinetischen Aufbaukoeffizienten. Die Parameter sind in **Tabelle 12** dargestellt. Komposite mit dem Ruß XE2 weisen große Aggregate auf, die aus vielen großen Primärpartikeln bestehen und führen im Vergleich zu Kompositen mit dem Ruß P300, dessen Aggregate aus weniger verzweigten und kleinen Primärpartikeln bestehen, zu einem höheren Koeffizienten.

Bei GNP-Kompositen wurde mit dem modifizierten rheoelektrischen Messaufbau die anisotrope Leitfähigkeit senkrecht und parallel zum Scherfeld gemessen. In **Abbildung 4.38** ist der angepasste Verlauf der anisotropen elektrischen Leitfähigkeit eines GNP-Komposits mit einer Füllstoffkonzentration von 10 Ma.% während des Aufbaus und der Erholung dargestellt. Die Ergebnisse der kinetischen

Koeffizienten und der Agglomeratleitfähigkeiten sind **Tabelle 13** aufgeführt, alle weiteren Parameter in **Tabelle 12**.

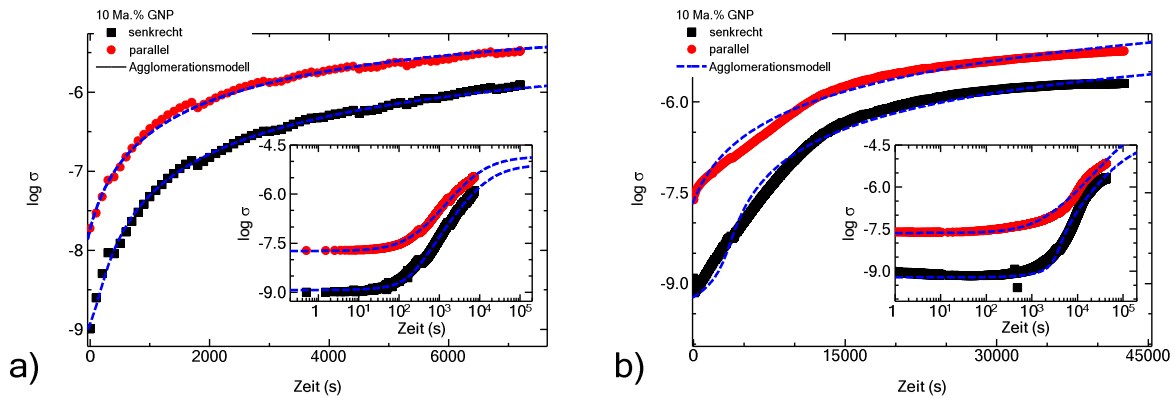


Abbildung 4.38 Vergleich des Verlaufs der anisotropen Leitfähigkeit eines GNP-Komposits mit einer Füllstoffkonzentration von 10 Ma.% während **a)** des Aufbaus und **b)** der Erholung. Die gestrichelten Linien stellen die Anpassung mithilfe des Agglomerationsmodells dar.

Die Anpassung des Agglomerationsmodells an den anisotropen Leitfähigkeitsverlauf während des Aufbaus ergibt, dass sich die kinetischen Koeffizienten für die senkrechte und parallele Messrichtung unterscheiden. Die Leitfähigkeit beider Messrichtungen erreicht erst nach langen Erholungszeiten einen Plateauwert (etwa 27 Stunden). Dieser Wert wird im Modell durch die Agglomeratleitfähigkeit wiedergegeben. Nach der Scherdeformation zeigt sich bei der Erholung des GNP-Komposits, dass hier die Anpassung mit dem Agglomerationsmodell zu anderen Koeffizienten führt. Der kinetische Koeffizient ist für beide Messrichtungen geringer und auch die Agglomeratleitfähigkeiten verändern sich nach der Scherung. Dies zeigt, dass durch die Scherdeformation die Anordnung der Plättchen irreversibel verändert wurde.

Tabelle 13 Kinetische Aufbaukoeffizienten von Kompositen mit 10 Ma.% GNP in Abhängigkeit der Richtung im Vergleich zwischen dem Aufbau und der Erholung

	Aufbau		Erholung	
Richtung	senkrecht	parallel	senkrecht	parallel
Kinetischer Koeffizient $k_0 (\text{s}^{-1})$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Agglomeratleitfähigkeit $\sigma_A (\text{S/m})$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$

Bei der Anpassung der Messungen der Erholung ergeben sich zudem Abweichungen zwischen dem Verlauf des Modells und dem Verlauf der Leitfähigkeit. Eine mögliche Interpretation dieser Ergebnisse ist über Theorien zu Flüssigkristallen möglich. FRENKEL und VEERMAN konnten in Monte-Carlo-Simulationen zeigen, dass für an zwei Seiten abgeschnittene Kugeln („cut spheres“) mit steigendem Aspektverhältnis ein Phasenübergang von der isotropen in die nematische Phase existiert. In dieser

nematischen Phase weisen die abgeschnittenen Kugeln eine Vorzugsorientierung auf. Die Geometrie dieser abgeschnittenen Kugeln kann bei einem hohen Aspektverhältnis der von Scheiben gleichgesetzt werden. Aus dem in dieser Simulation ermittelten Phasendiagramm folgt, dass in den hier beschriebenen Experimenten, bei der verwendeten Füllstoffkonzentration und dem zugehörigen Aspektverhältnis (etwa 1/1500), die nematische Phase die thermodynamisch günstigste ist^[179]. In anderen Experimenten mit Suspensionen von plättchenförmigen Partikeln konnte die Existenz solcher nematischen und isotropen Phasen bereits nachgewiesen werden^[180]. Eine nematische Phase würde bei GNP-Partikeln der Diffusion der Plättchen entgegenwirken und eine Behinderung des Agglomerationsprozesses zur Folge haben. Alternativ ist eine Verlangsamung des Agglomerationsprozesses durch die Veränderung der Entropie der zwischen den Plättchen eingeschlossenen Polymerketten möglich, die zu einer anziehenden Kraft zwischen den Plättchen führen kann („Depletion-Forces“) ^[181, 182]. Diese Vermutungen konnte bislang jedoch noch nicht experimentell überprüft werden.

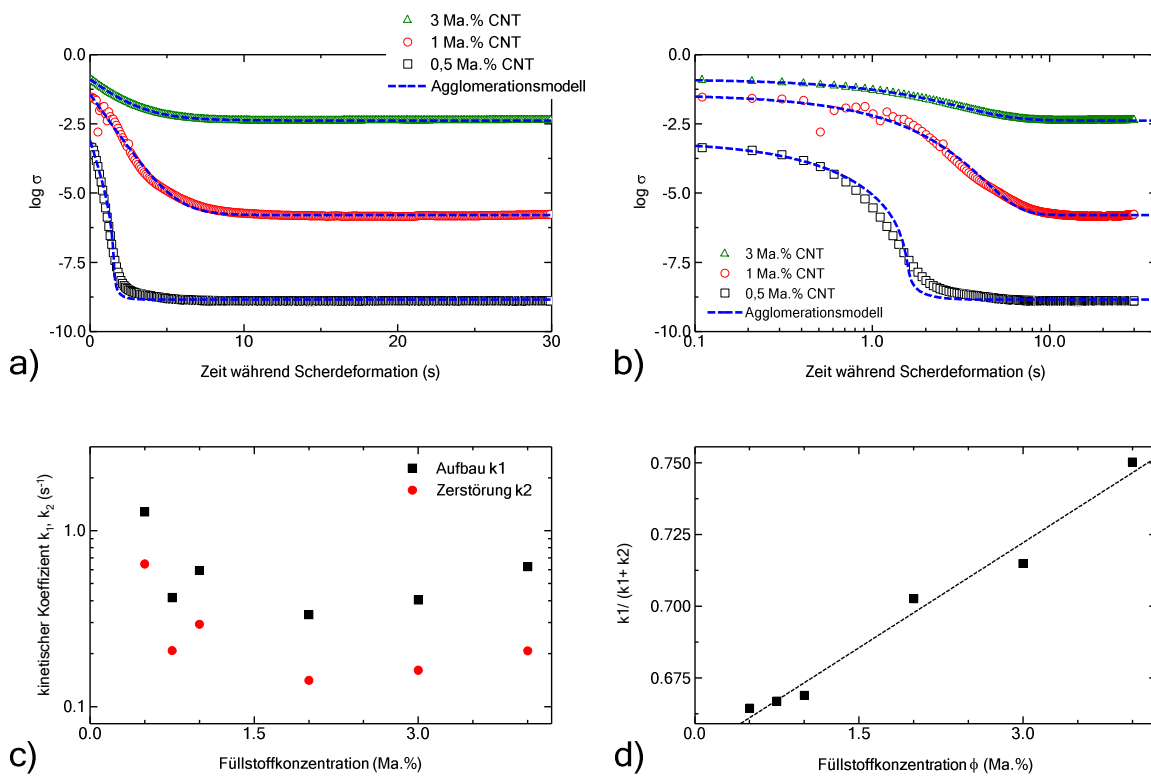


Abbildung 4.39 Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit von CNT-Kompositen während der Scherdeformation **a)** in linearer und **b)** in logarithmischer Zeitdarstellung. **c)** Aus der Anpassung erhaltene kinetische Koeffizienten des Aufbaus (k_1) und der Zerstörung (k_2) und **d)** das Verhältnis der Koeffizienten $k_1/(k_1+k_2)$ in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration. Die lineare Anpassung dient lediglich zur Verdeutlichung des Verlaufs.

Mit dem Agglomerationsmodell kann auch der Leitfähigkeitsverlauf während der Scherdeformation beschrieben werden. Bei der Scherdeformation existieren zwei gegenläufige Prozesse, die die Agglomerationskonzentration beeinflussen. Durch die Scherung werden Partikel zusammengebracht,

die dann aufgrund der attraktiven Wechselwirkung agglomerieren. Dies wird mit der Aufbaukonstante k_1 beschrieben. Bei geringen Scherraten (etwa $0,01 \text{ s}^{-1}$ bis $0,1 \text{ s}^{-1}$) kann durch diese Scherung ein gegenüber der ruhenden Schmelze beschleunigter scherinduzierter Agglomerationsprozess erzeugt werden, dessen kinetischer Aufbaukoeffizient k_1 höher als der der Erholung in der ruhenden Schmelze k_0 ist^[95]. Bei höheren Scherraten werden bereits gebildete Agglomerate wieder zerstört und die Agglomerationskonzentration sinkt. Dies wird durch den Zerstörungskoeffizient k_2 beschrieben. Während kontinuierlicher Scherung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen scherinduziertem Aufbau und Zerstörung ein, was zu einem konstanten Wert der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Tabelle 14 Übersicht über die Parameter aus der Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen mit unterschiedlichen Kohlenstoffallotropen während der Scherdeformation. Bei dem GNP-Komposit sind die Parameter der senkrechten Messung angegeben.

	$p_{A,\infty}$	$p_{A,c}$	$p_{A,0}$	$\sigma_M \text{ (S/m)}$	$\sigma_A \text{ (S/m)}$	Aufbau $k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Zerstörung $k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
CNT (1 Ma.%)	0,3	0,2	0,3	$2 \cdot 10^{-10}$	2,31	0,59	0,29
Ruß XE2 (3 Ma.%)	0,3	0,2	0,3	$4 \cdot 10^{-10}$	1,6	1,43	0,73
Ruß P300 (8 Ma.%)	0,3	0,2	0,203	$8 \cdot 10^{-10}$	2,0	1,83	0,91
GNP (10 Ma.%)	0,3	0,2	0,218	$2 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,39	0,18

In **Abbildung 4.39** ist der mithilfe des Agglomerationsmodells angepasste zeitabhängige Verlauf der Leitfähigkeit während der Scherdeformation für CNT-Komposite sowie die Abhängigkeit der beiden Koeffizienten von der Füllstoffkonzentration dargestellt. Für geringe Konzentrationen (0,5 Ma.% bis 1 Ma.%) sind beide kinetischen Koeffizienten größer als bei höheren Konzentrationen (**Abbildung 4.39 c**)). Dies ist möglicherweise auf die scherinduzierten Agglomeration während der Scherdeformation zurückzuführen, die aufgrund des großen mittleren Abstands der Partikel bei geringen Konzentrationen ansteigt. Durch die hohe Scherrate werden die dabei gebildeten Agglomerate sehr schnell wieder zerstört. Bei ansteigender Füllstoffkonzentration über 2 Ma.% bleibt der Wert des Zerstörungskoeffizienten nahezu konstant, während der Aufbaukoeffizient ansteigt. Dies führt zum Anstieg des Verhältnis der Koeffizienten $k_1/(k_1+k_2)$ in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration (**Abbildung 4.39 d**). Die damit verbundene Agglomeratkonzentration im Gleichgewicht steigt ebenso wie der Plateauwert der elektrischen Leitfähigkeit. Eine vollständige Interpretation des Agglomerationsprozesses während der Scherdeformation ist jedoch nicht möglich, da hierfür die hierarchische Struktur der Agglomerate einbezogen werden muss, die die Bildung und Zerstörung von großen und kleinen Agglomeraten beinhaltet. Dies ist beispielsweise mithilfe des hierarchischen Differentialgleichungssystems möglich (Abschnitt 2.1.7).

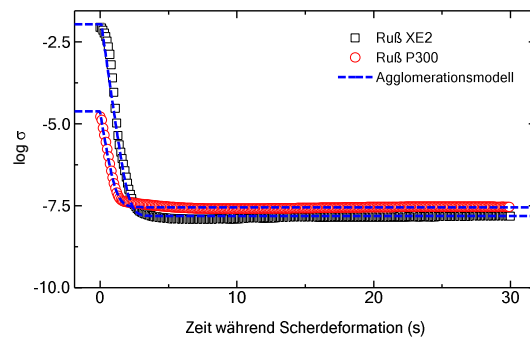


Abbildung 4.40 Anpassung des Agglomerationsmodells an den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit von Ruß-Kompositen mit 3 Ma.% des Rußes XE2 und 8 Ma.% des Rußes P300 während der Scherdeformation (links). Aus der Anpassung erhaltene kinetische Koeffizienten des Aufbaus (k_1) und der Zerstörung (k_2) in Abhängigkeit des verwendeten Rußes.

Für Komposite mit dem hochstrukturierten Ruß XE2 und dem niederstrukturierten Ruß P300 ist der, mittels dem Agglomerationsmodell angepasste Verlauf der Scherdeformation, sowie die resultierenden Koeffizienten für den Aufbau und die Zerstörung in **Abbildung 4.40** dargestellt. Dabei unterscheidet sich der Verlauf der Leitfähigkeit für den hochstrukturierten Ruß und den niederstrukturierten Ruß während der Scherdeformation nur geringfügig. Bei Einsetzen der Scherung werden nahezu alle Agglomerate zerstört, sodass sich ähnliche Koeffizienten für Aufbau und Zerstörung für beide Komposite ergeben.

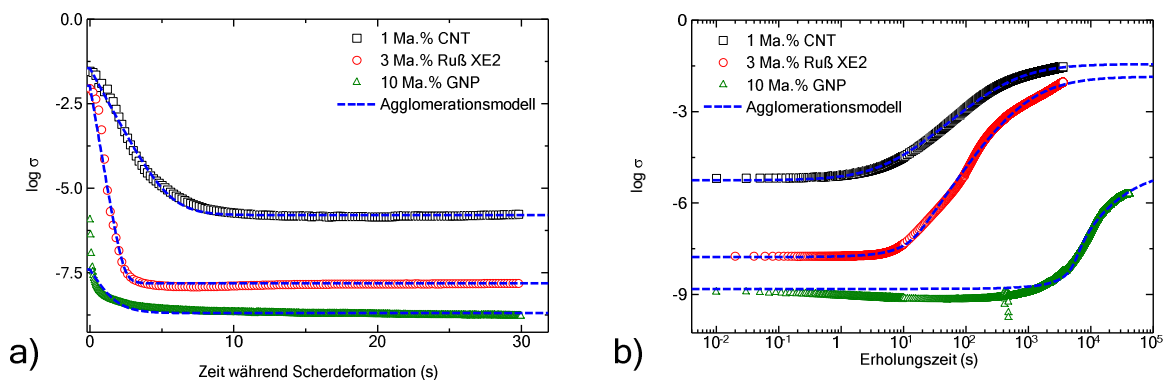


Abbildung 4.41 Vergleich der Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen mit den unterschiedlichen Kohlenstoffallotropen CNT, Ruß XE2 und GNP (senkrechte Messung) **a)** während der Scherdeformation und **b)** während der Erholung.

In **Abbildung 4.41** ist abschließend ein Vergleich von Kompositen mit den drei untersuchten Kohlenstoffallotropen (CNT, Ruß XE2 und GNP) während der Scherdeformation und der Erholung dargestellt. Der Verlauf der Leitfähigkeit lässt sich während beider Prozessschritte mit dem Agglomerationsmodell beschreiben. Der Einfluss der Kohlenstoffallotropen auf den Verlauf der Leitfähigkeit zeigt sich in allen aus der Anpassung erhaltenen Parametern (**Tabelle 13** und **Tabelle 14**). Die Agglomeratleitfähigkeit ist dabei besonders vom Typ des verwendeten Füllstoffs abhängig.

Vergleicht man die Konzentrationen bei denen erstmals ein Anstieg der Leitfähigkeit festgestellt wird, so zeigt sich, dass für CNT-Komposite die höchsten Aufbaukoeffizienten und für GNP-Komposite die niedrigsten erhalten werden.

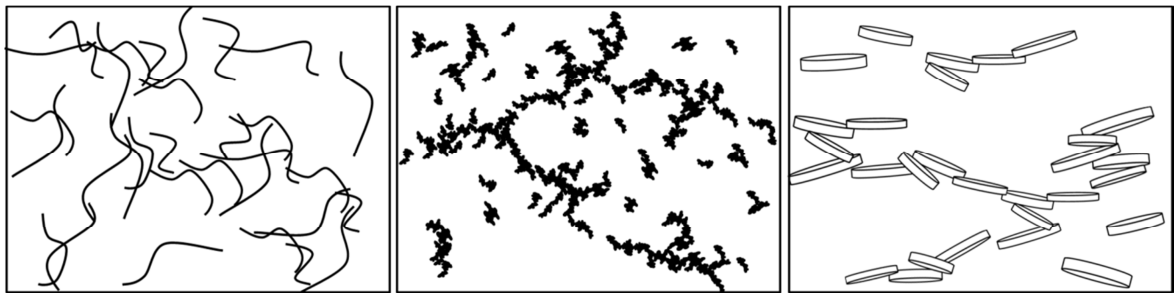


Abbildung 4.42 Schematische Darstellung der agglomerierten Füllstoffe für Komposite mit den unterschiedlichen Kohlenstoffallotropen: CNT (links), Ruß (mitte) und Graphennanoplättchen (rechts).

Zusammenfassend zeigt sich also, dass der Agglomerationsprozess bei allen Kompositen mit kohlenstoffbasierten Füllstoffsystemen zu beobachten ist. Eine schematische Darstellung der Überstruktur durch Agglomerate für unterschiedliche Füllstoffgeometrien ist in **Abbildung 4.42** gezeigt. Die zeitabhängigen Verläufe der elektrischen Leitfähigkeiten während der Erholung und der Scherdeformation lassen sich für die Komposite mit den unterschiedlichen Kohlenstoffallotropen durch das Agglomerationsmodell beschreiben. Im Unterschied zu Ruß- und CNT-Kompositen wird bei GNP-Kompositen die Orientierung der GNP durch die Scherung irreversibel verändert. Dies führt während der Erholung zu Abweichungen vom Agglomerationsmodell. Eine quantitative Bewertung von Kompositen mit kombinierten Füllstoffsystemen ist mittels der Parameter aus den Anpassungen mit dem Agglomerationsmodell an die Komposite mit einem Füllstoff möglich.

4.3 Füllstoffnetzwerke aus zwei Füllstoffen

In diesem Abschnitt werden die elektrischen und rheologischen Eigenschaften von Füllstoffnetzwerken mit zwei kombinierten Füllstoffen diskutiert. Eine wichtige Frage dabei ist, wie sich die Kombinationen der unterschiedlichen Füllstoffgeometrien und die Wechselwirkungen der Füllstoffe untereinander auf die Eigenschaften des Komposits auswirken. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt mit Bezug auf die im vorherigen Kapitel untersuchten Systeme mit nur einem Füllstoff. Es wurde in den Experimenten immer eine Kombination von Füllstoffen ausgewählt, die sich in ihrer Geometrie stark unterscheiden, aber in den Leitfähigkeitsmessungen ähnliche Perkulationskonzentrationen aufweisen. Schwerpunktartig wurde der Einfluss von Füllstoffkombinationen von CNT und Rußen analysiert. Weiterhin wurden Komposite mit einem Füllstoffsystem aus GNP und Rußen untersucht. Ergänzende Untersuchungen zum Einfluss von anorganischen Füllstoffen (Glasfasern und Glaskugeln) auf die Eigenschaften von CNT- und Ruß-Kompositen werden ebenfalls diskutiert.

4.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Charakterisierung der Struktur des Füllstoffnetzwerkes aus zwei Füllstoffen. Zunächst werden Komposite mit einer Kombination der Füllstoffe CNT und Ruß betrachtet. Für die Experimente wurde der Ruß XE2 verwendet, der in den vorherigen Experimenten verglichen mit den anderen Rußen die niedrigste Perkulationskonzentration aufweist, die damit der Perkulationskonzentration der CNT am nächsten liegt.

In **Abbildung 4.43** sind TEM-Aufnahmen von Kompositen mit einer konstanten Füllstoffkonzentration von 3 Ma.% und unterschiedlichen Verhältnissen von CNT/Ruß XE2 dargestellt. Die Verhältnisse sind als Massenverhältnis der Füllstoffe zueinander angegeben. Für die Messungen wurden durch Heißpressen gefertigte Proben verwendet. Die Aufnahmen geben daher die Struktur des Füllstoffnetzwerks nach der Präparation und dem Verteilen der Füllstoffe durch das Schmelzemischen wieder. Aus **Abbildung 4.43** ist ersichtlich, dass für alle CNT/Ruß-Verhältnisse eine homogene Verteilung und Vereinzelung der Füllstoffe erreicht wurde. In den Aufnahmen der kombinierten Füllstoffsysteme sind keine Bereiche zu erkennen, in denen ausschließlich CNT oder Ruße vorliegen, was auf ein Hinweis auf ein kombiniertes Netzwerk aus beiden Füllstoffen hindeutet. Bei einer Füllstoffkonzentration von 3 Ma.% Ruß XE2 zeigte sich bereits, dass das Ruß-Komposit nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist, da kein leitfähiges Netzwerk durch die Rußaggregate aufgebaut wird (Abschnitt 4.2.2.2). In einem kombinierten System können die verteilten Rußaggregate jedoch durch die CNT verbunden werden und somit die fehlenden Verbindungen im Netzwerk schließen. Es ist daher zu erwarten, dass die Leitfähigkeit schon bei geringer Zugabe von CNT ansteigt. In den vorliegenden Aufnahmen ist ein durchgängiger Kontakt der Füllstoffe im Netzwerk bei CNT/Ruß-Verhältnissen von 50/50, 75/25 und 100/0 erkennbar.

Zur weiterführenden Untersuchung des Leitungsnetzwerkes wurden REM-Aufnahmen im Ladungskontrastmodus an Kryobrüchen der Komposite angefertigt. Um einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Morphologie herstellen zu können, wurden Komposite mit

konstanter Gesamtfüllstoffkonzentration von 3 Ma.% bei unterschiedlichen CNT/Ruß-Verhältnissen untersucht. Zusätzlich wurden die Komposite bei 230°C in einem Ofen für eine Stunde getempert, dann untersucht und die Bilder mit den vor dem Tempern aufgenommenen verglichen. Die komplexe elektrische Leitfähigkeit der Komposite wurde mittels elektrischer Leitfähigkeitsspektroskopie bestimmt. Die REM-Aufnahmen im Ladungskontrastmodus, die TEM-Aufnahmen und die extrapolierten Gleichstromleitfähigkeiten für die Komposite vor und nach dem Tempern sind in **Abbildung 4.44** zusammengestellt.

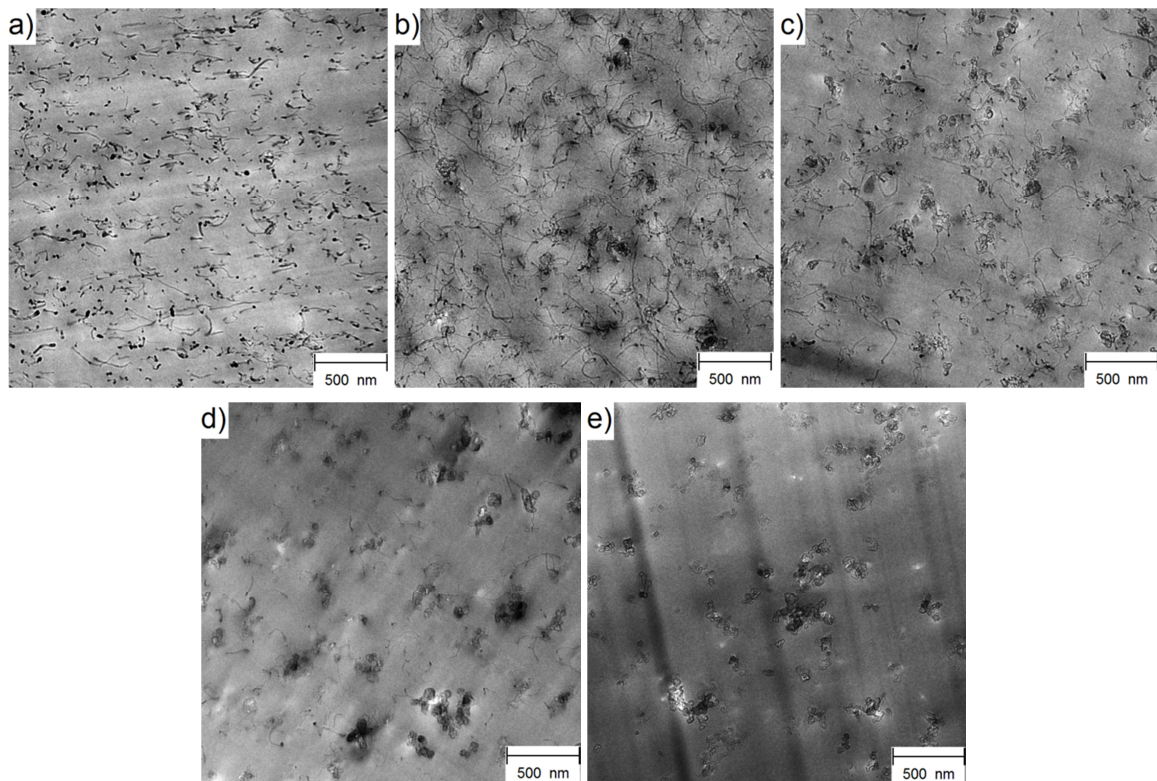


Abbildung 4.43 TEM-Aufnahmen von Kompositen mit einer Füllstoffkonzentration von 3 Ma.% und unterschiedlichen Verhältnissen von CNT/Ruß XE2: **a)** 100/0 **b)** 75/25 **c)** 50/50 **d)** 25/75 **e)** 0/100.

Bei den Proben mit einem CNT/Ruß-Verhältnis von 50/50 und 75/25 sind in den REM-Aufnahmen deutlich Rußaggregate zu erkennen, welche sich im Ladungskontrastmodus aufladen. Diese Komposite weisen im Vergleich zu Kompositen mit geringeren CNT-Anteilen die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten auf. Es ist daher zu vermuten, dass bei hohen CNT-Anteilen das leitfähige Netzwerk durch die CNT dominiert wird, da diese aufgrund ihrer höheren Elektronenbeweglichkeit den Strom des Elektronenstrahls schneller ableiten als die Rußaggregate^[112]. In diesem Fall laden sich nur die Rußaggregate auf und führen zu einem Kontrast. Bei Kompositen mit einem CNT/Ruß-Verhältnis von 25/75 zeigen in der getemperten Probe beide Füllstoffe einen Kontrast gegenüber der Polymermatrix. Bei diesem Füllstoffverhältnis sind vermutlich die CNT allein nicht ausreichend kontaktiert, um die Ladungen abzutransportieren. Es ist daher zu vermuten, dass für diese Füllstoffkonzentration ein leitfähiges, kombiniertes Netzwerk beider Füllstoffe existiert.

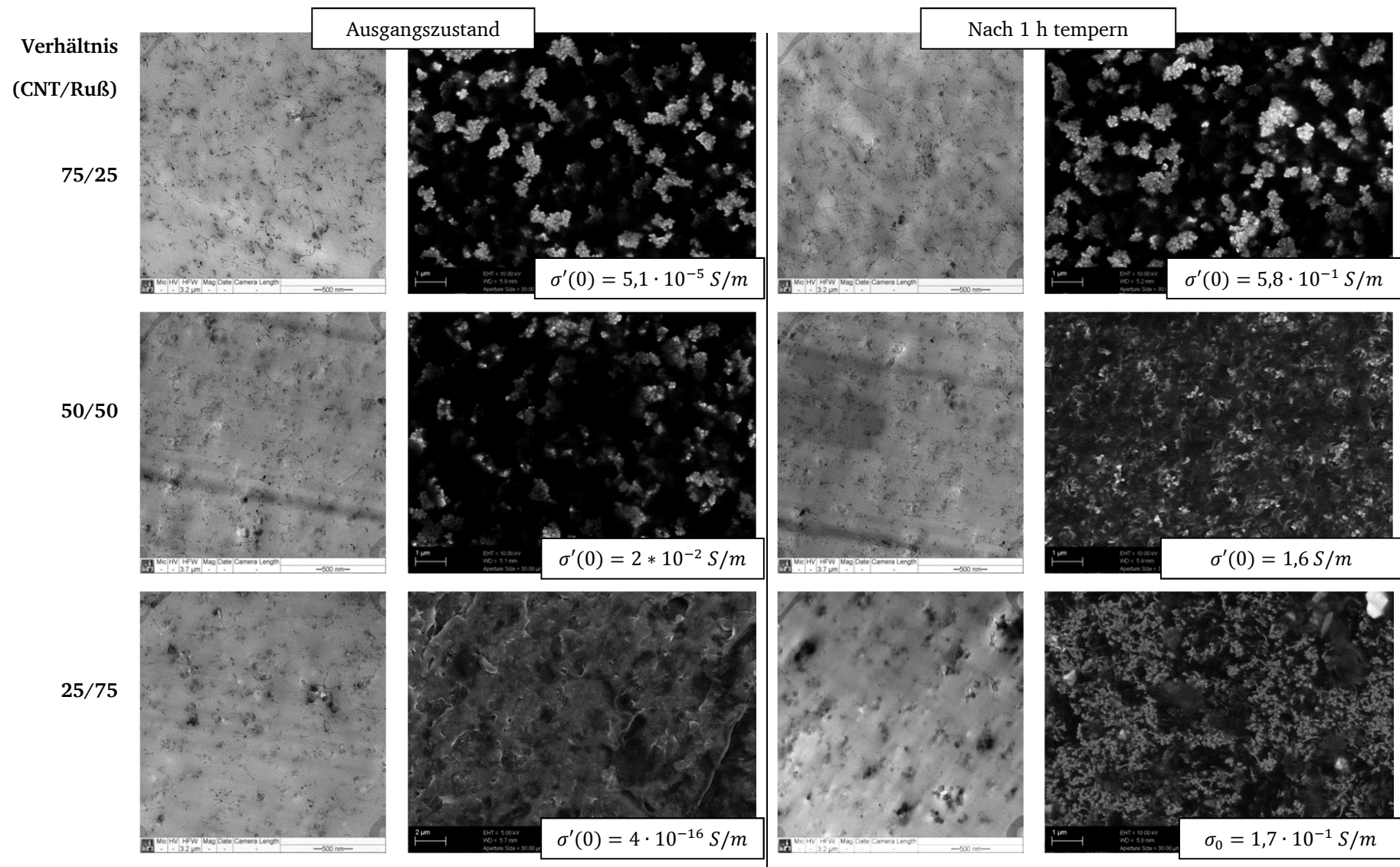


Abbildung 4.44 Vergleich von TEM- und REM-Aufnahmen im Ladungscontrastmodus von Kompositen mit verschiedenen Verhältnissen von CNT/Ruß XE2 bei konstanter Füllstoffkonzentration von 3 Ma.% für Proben vor und nach einer Stunde tempern bei 230°C.

Für schwach leitfähige Proben ($<10^{-16} \text{ S/m}$) ergaben sich in den Aufnahmen keine Kontraste der Füllstoffe gegenüber der Polymermatrix. Der Wechselwirkungsmechanismus zwischen dem Elektronenstrahl und den Füllstoffen in der Polymermatrix ist bislang wissenschaftlich noch nicht aufgeklärt, daher können aus den Ergebnissen nur Vermutungen über die Existenz des kombinierten Netzwerks angestellt werden^[96, 98]. Die Ergebnisse der Ladungskontrastaufnahmen sollten sich in den rheoelektrischen Experimenten widerspiegeln, da der Aufbau und die Zerstörung des leitfähigen Netzwerkes bei hohen CNT-Anteilen durch die CNT und bei geringeren CNT-Anteilen durch beide Füllstoffe gleichermaßen dominiert sein sollte.

Zusätzlich zu kombinierten Füllstoffsystemen mit zwei leitfähigen Komponenten wurden die Eigenschaften von Kompositen mit einem elektrisch leitfähigen und einem anorganischen isolierenden Füllstoff untersucht. Exemplarisch für diese Systeme ist in **Abbildung 4.45** eine TEM Aufnahme eines Komposits mit 14 Ma.% des Rußes P300 und 35 Ma.% Glaskugeln dargestellt.

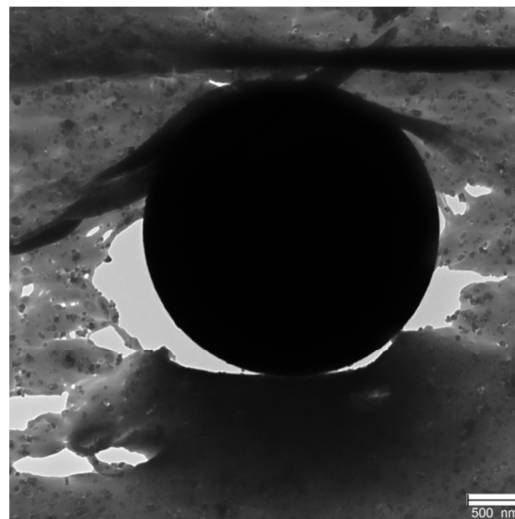


Abbildung 4.45 TEM-Aufnahme eines Komposits mit 14 Ma.% des Rußes P300 und 35 Ma.% Glaskugeln.

Der große Radius der Vollglaskugeln im Mikrometerbereich führt, wie schon bei GNP-Kompositen beobachtet, zu Rissen im Ultradünnschnitt (helle Bereiche). Der Durchmesser der abgebildeten Glaskugel liegt bei $2,7 \mu\text{m}$ und damit etwas unter dem vom Hersteller angegebenen Mittelwert von $3,5 \mu\text{m}$ ^[183]. In der umliegenden Polymermatrix sind dispergierte Rußaggregate zu erkennen. An den Grenzflächen zwischen der Glaskugel und dem umliegenden Polymer ist keine Anlagerung von Rußaggregaten an die Glaskugel festzustellen. Die Wechselwirkung zwischen den Glaskugeln und den Rußaggregaten ist daher vermutlich kleiner als die Wechselwirkungen der Rußaggregate untereinander. Da keine Anlagerung der Rußaggregate an die Glaskugel stattfindet und diese nicht in die Glaskugel eindringen können, ist innerhalb der Polymermatrix die Konzentration der Füllstoffpartikel im Vergleich zu Kompositen ohne Glaskugeln bei gleicher Rußkonzentration erhöht. Diese höhere effektive Füllstoffkonzentration verglichen mit Kompositen ohne Glaskugeln sollte zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führen. Die Ergebnisse mit Glaskugeln sind auf Komposite mit Glasfasern übertragbar.

4.3.2 Komplexe elektrische Leitfähigkeit der Komposite im Festkörper

In diesem Abschnitt wird der frequenzabhängige Verlauf der komplexen dielektrischen Funktion und der komplexen elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen mit kombinierten Füllstoffsystemen diskutiert. Die Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur (23°C) durchgeführt und zeigen daher die dielektrischen Eigenschaften im Festkörper beziehungsweise im Glaszustand der Matrix ($T_G \approx 145^\circ\text{C}$). Ziel der Untersuchungen ist es, den Einfluss der Mischung von Füllstoffen mit unterschiedlichen Geometrien auf die elektrischen Eigenschaften zu bestimmen.

4.3.2.1 CNT/Ruß-Komposite

Zunächst werden hier die komplexe elektrische Leitfähigkeit und die dielektrische Funktion von Kompositen mit einem gemischten Füllstoffsystem aus CNT und dem Ruß XE2 analysiert. Die Messungen wurden an den Kompositen durchgeführt, deren Morphologie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben ist. **Abbildung 4.46** und **Abbildung 4.47** zeigen den Verlauf des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit und die komplexe dielektrische Funktion in Abhängigkeit der Frequenz. Es wurden verschiedene Füllstoffkonzentrationen der CNT/Ruß-Komposite mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der beiden Füllstoffe gemessen.

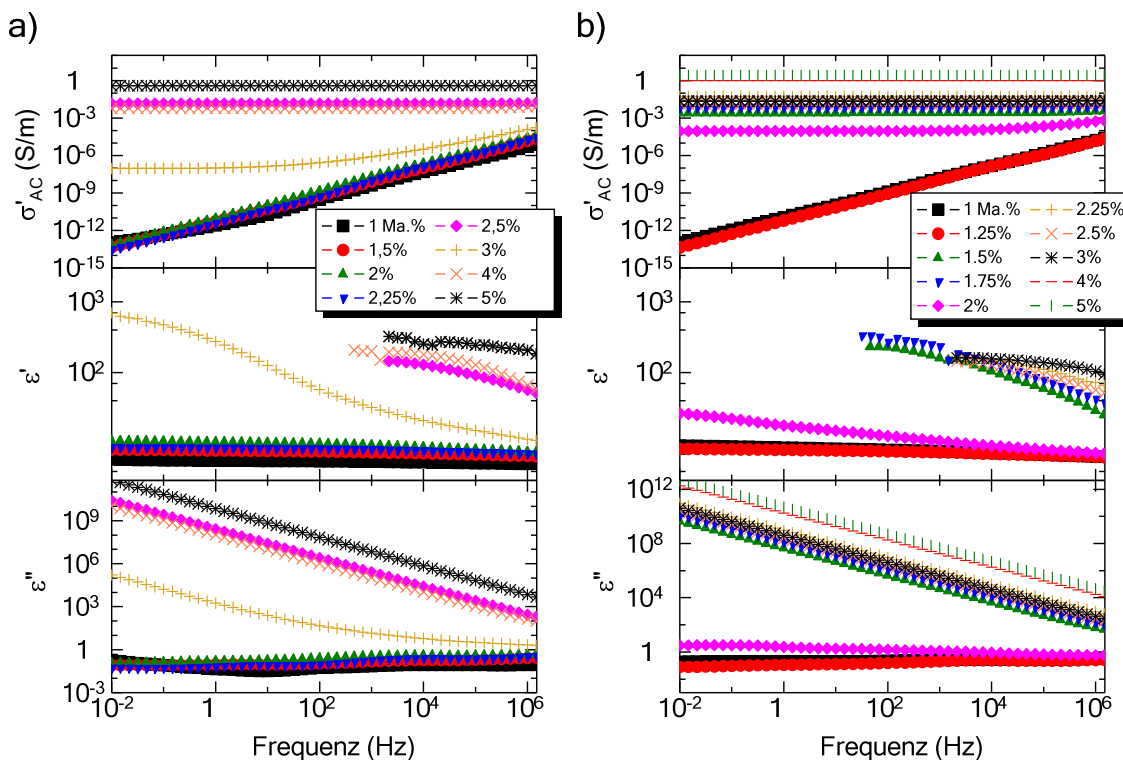


Abbildung 4.46 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllstoffkonzentrationen der CNT/Ruß-Komposite bei einem festen Verhältnis von **a)** 25/75 und **b)** 50/50 bei 23 °C.

Der Verlauf der dielektrischen Funktion und des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit gleicht denen, die für Komposite mit jeweils einem der beiden Füllstoffe gemessen wurden. Es sind zwei Konzentrationsbereiche im Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit und der komplexen dielektrischen Funktion zu erkennen. Im subperkolativen Bereich steigt der Realteil der elektrischen Leitfähigkeit mit der Frequenz an und die dielektrische Funktion bleibt über den gesamten Frequenzbereich nahezu konstant. Oberhalb einer kritischen Konzentration bildet sich im Bereich kleiner Frequenzen ein Leitfähigkeitsplateau aus. Die kritische Konzentration lag für das reine CNT-Komposit bei 0,75 Ma.% und für das Ruß-Komposit bei 4,5 Ma.%. Bei einem Verhältnis der beiden Füllstoffe von CNT/Ruß 25/75 liegt diese Konzentration bei 3 Ma.%, bei 50/50 bei 2 Ma.% und bei 75/25 bei 1,25 Ma.%. Die kritischen Konzentrationen der kombinierten Systeme liegen damit zwischen den beiden Einzelfüllstoffsystemen.

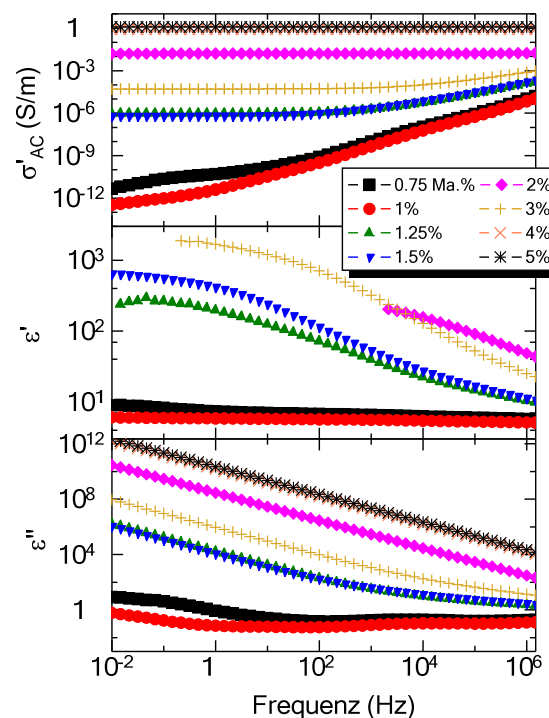


Abbildung 4.47 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllstoffkonzentrationen der CNT/Ruß-Komposite bei einem festen Verhältnis von 75/25 bei 23°C.

In **Abbildung 4.48** sind die extrapolierten Gleichstromleitfähigkeiten in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration dargestellt, wobei diese durch Anpassung mittels Gleichung 2.17 ermittelt wurde. Es zeigt sich analog zu reinen CNT- oder Ruß-Kompositen, dass auch hier im Bereich der Perkolkationskonzentrationen die elektrischen Leitfähigkeiten mehrerer Proben der gleichen Füllstoffkonzentration stark variieren. Dies führt bei der Anpassung von Gleichung 2.3 zu großen Fehlern bei der Bestimmung der Perkolkationskonzentrationen. Für CNT/Ruß-Komposite mit dem

Verhältnis 25/75 folgt eine Perkolkationskonzentration von $3,7 \text{ Ma.} \% \pm 0,5 \text{ Ma.} \%$, für 50/50 von $1,4 \text{ Ma.} \% \pm 0,25 \text{ Ma.} \%$ und für 75/25 von $1,2 \text{ Ma.} \% \pm 0,25 \text{ Ma.} \%$. Ein Absinken der Perkolkationskonzentration unter die des reinen CNT-Komposits konnte nicht festgestellt werden.

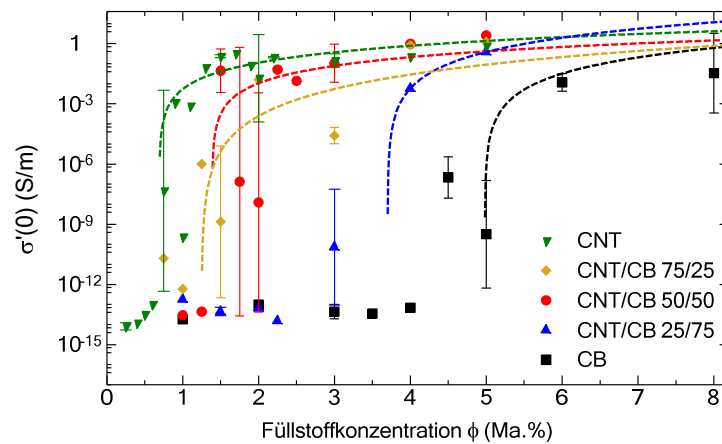


Abbildung 4.48 Extrapolierte Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration aus Messdaten der dielektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie für Composite mit verschiedenen Verhältnissen der Füllstoffe CNT und dem Ruß XE2. Die gestrichelten Linien stellen die Anpassung nach dem Skalengesetz (Gl. 2.3) oberhalb der Perkolkationskonzentration dar.

Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den Ergebnissen von SOCHER ET AL. über ein kombiniertes CNT-Ruß-Polyamid-Komposit berichtete wurden. Dort wurde festgestellt, dass durch den Einfluss der Ruße eine bessere Dispergierung der CNT während des Schmelzemischens erreicht wurde, was zu einer höheren Leitfähigkeit kombinierter CNT/Ruß-Komposite bei hohen Füllstoffkonzentrationen (größer als 5 Ma.%) führt, jedoch nicht zum Absinken der Perkolkationskonzentration^[5]. Mit den dortigen Ergebnissen und den hier dargestellten folgt, dass die Abhängigkeit der Perkolkationskonzentration vom CNT-Anteil in teilkristallinen und amorphen Polymermatrizes ähnlich ist. Zusätzlich zeigt sich bei der Bestimmung der Perkolkationskonzentration erneut, dass diese mit großen Fehlern behaftet ist. Selbst geringfügige Unterschiede bei der Präparation können nahe der Perkolkationskonzentration zu sehr großen Abweichungen in der elektrischen Leitfähigkeit des Komposits führen.

4.3.2.2 GNP/Ruß-Komposite

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Kompositen mit plättchenförmigen GNP in Kombination mit kugelförmigen Rußen dargestellt. Die bisherigen Untersuchungen an GNP-Kompositen zeigten, dass die GNP bereits bei der Präparation durch Heißpressen orientiert werden (siehe Abschnitt 4.2.3.3). Für das kombinierte Füllstoffsystem wurde der Ruß L6G verwendet, der im reinen Ruß-Komposit eine Perkolkationskonzentration von 8,6 Ma.% aufweist und damit nahe an der des reinen GNP-Komposits liegt (8,7 Ma.%). In **Abbildung 4.49** sind die komplexe dielektrische Funktion und der Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen des gemischten GNP/Ruß-Komposits mit einem konstanten Verhältnis der Füllstoffe von 50/50 dargestellt.

Bei einer Füllstoffkonzentration von 10 Ma.% zeigt sich ein Anstieg des Realteils der komplexen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen. Bei einer Frequenz von 10^{-2} Hz zeigen sowohl die GNP-, als auch die Ruß-Komposite eine um fünf Größenordnungen höhere Leitfähigkeit. Im Vergleich zu den reinen GNP- oder Ruß-Kompositen mit gleicher Füllstoffkonzentration führt die Kombination der Füllstoffe zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Ein ähnliches Verhalten wurde in kombinierten GNP/CNT-Kompositen in Epoxidharzen festgestellt^[184]. In den Untersuchungen in einer Epoxidharzmatrix fällt die elektrische Leitfähigkeit des kombinierten Systems unter die der Einzelfüllstoffsysteme, wobei mittels REM nachgewiesen werden konnte, dass auf der Oberfläche der GNP mehrere CNT eingefangen wurden, welche dann nicht mehr zum leitfähigen Netzwerk beitragen (Trapping-Effekt). Bei kombinierten GNP/Ruß-Kompositen ist dieses Einfangen der Rußaggregate durch die GNP nicht auszuschließen, konnte aber ohne ausführliche REM-Untersuchungen bisher nicht nachgewiesen werden.

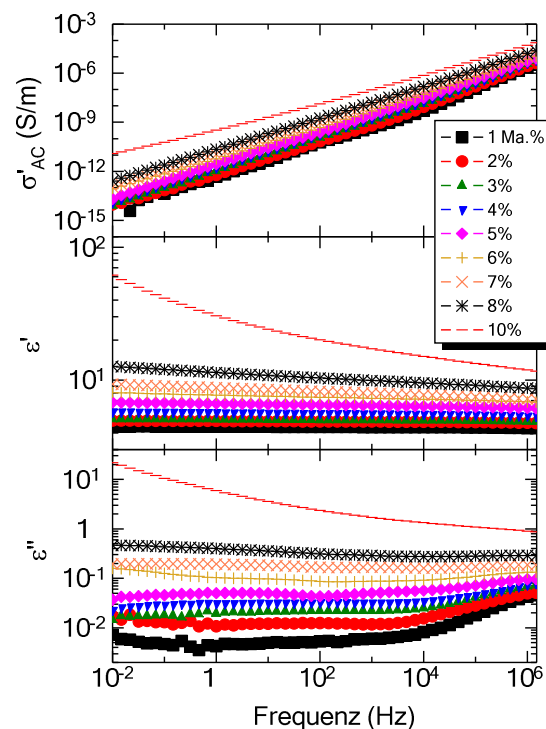


Abbildung 4.49 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllstoffkonzentrationen der GNP/Ruß-Komposite bei einem festen Verhältnis von 50/50 bei 23°C.

4.3.2.3 Komposite mit anorganischen Füllstoffen und CNT oder Ruß

In den bisherigen Untersuchungen zu gemischten Füllstoffsystemen wurden immer jeweils zwei leitfähige Füllstoffkomponenten verwendet. In diesem Kapitel werden Untersuchungen an kombinierten Füllstoffsystemen dargestellt, die jeweils einen leitfähigen Füllstoff und einen

isolierenden anorganischen Füllstoff enthalten. Um verschiedene Füllstoffgeometrien abzubilden, wurden Glaskugeln als kugelförmige Partikel und Glasfasern als stäbchenförmige Partikel verwendet.

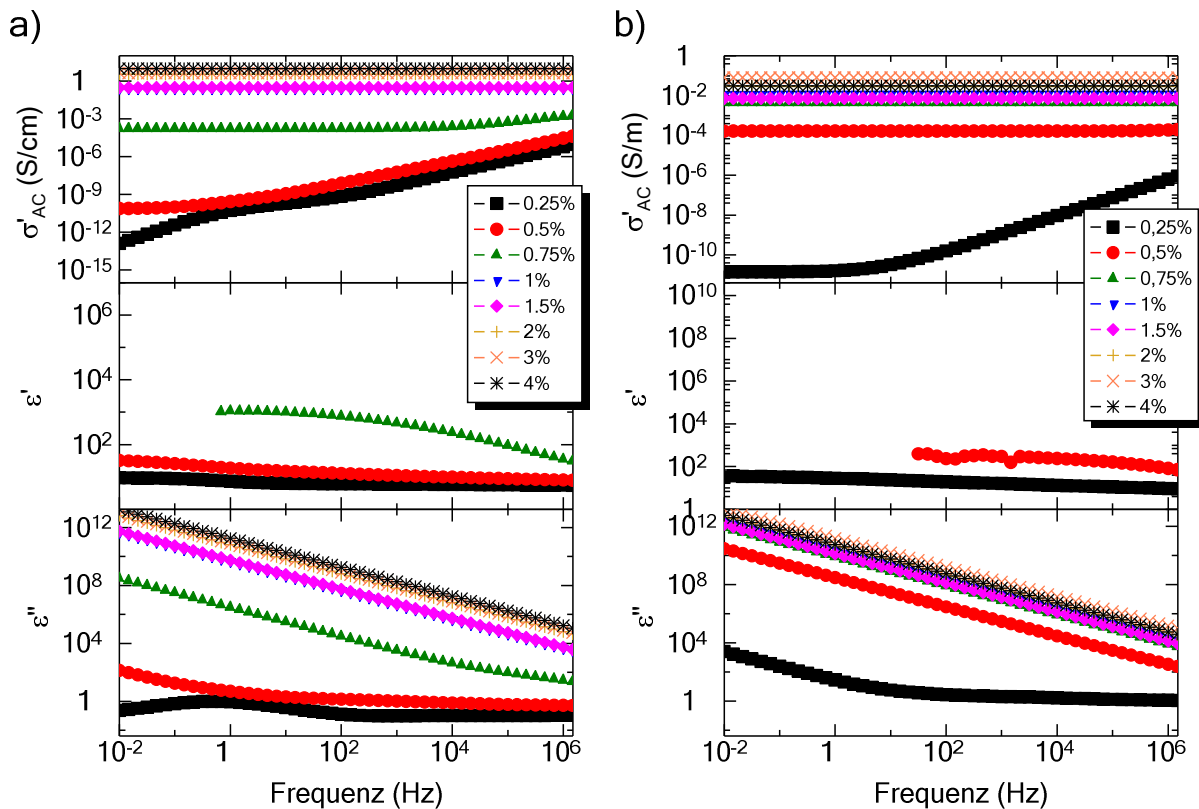


Abbildung 4.50 Realteil der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und die komplexe dielektrische Funktion (unten) in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Füllstoffkonzentrationen der CNT-Komposite in Kombination mit **a)** 35 Ma.% Glaskugeln und **b)** 35 Ma.% Glasfasern bei 23 °C.

In **Abbildung 4.50** sind die Ergebnisse der dielektrischen Untersuchung an Kompositen mit unterschiedlichen CNT-Konzentrationen bei jeweils konstanten 35 Ma.% Glaskugeln bzw. Glasfasern dargestellt. Bei Kompositen mit der Kombination von CNT und Glaskugeln zeigt sich bei niedrigen CNT-Füllstoffkonzentrationen von 0,25 Ma.% im Frequenzbereich von 10^{-2} bis 10^2 Hz ein Maximum im Imaginärteil der dielektrischen Funktion, während der Realteil in diesem Frequenzbereich abfällt. Dies ist vermutlich auf eine Grenzflächenpolarisation an den Glaskugeln zurückzuführen. Ein erster Anstieg des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit ist bei 0,5 Ma.% CNT zu erkennen. Dies liegt unter der kritischen Konzentration von 0,75 Ma.%, die in CNT-Kompositen ohne Glasfasern bestimmt wurde. Bei kombinierten Füllstoffsystemen mit Glasfasern findet ein Anstieg des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit ab einer CNT-Konzentration von 0,5 Ma.% (**Abbildung 4.50 b**) statt.

Das Absinken der kritischen Konzentration kann in beiden Systemen mit der höheren effektiven Konzentration der CNT bezogen auf das Polymer erklärt werden. In **Abbildung 4.51** ist der Verlauf der extrapolierten Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit der effektiven Füllstoffkonzentration der beiden

kombinierten CNT-Komposite mit anorganischen Füllstoffen im Vergleich zum reinen CNT-Komposit aufgetragen. Die effektiven Füllstoffkonzentrationen bezogen auf das Polymer (Angaben in Ma.%) wurden berechnet nach:

$$\phi_{eff} = \frac{\phi}{1 - \phi_A}. \quad (4.13)$$

Dabei ist ϕ_A die Massenkonzentration des anorganischen Füllstoffs. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Leitfähigkeiten der kombinierten Systeme ähnlich zu dem für ein reines CNT-Komposit ist. An die Daten wurde das Skalengesetz oberhalb der Perkulationskonzentration in Abhängigkeit der effektiven Füllstoffkonzentration angepasst (Gl. 2.3). Für die hier gezeigten Komposite ergibt sich eine effektive Perkulationskonzentration der CNT/Glaskugel-Komposite von $1,1 \text{ Ma.}\% \pm 0,2 \text{ Ma.}\%$ bzw. $0,4 \text{ Ma.}\% \pm 0,2 \text{ Ma.}\%$ für CNT/Glasfaser-Komposite. Beide Konzentrationen liegen in der Nähe der Werte des reinen CNT-Komposits, dessen Perkulationskonzentration bei $0,7 \text{ Ma.}\%$ liegt. Damit zeigt sich, dass das Absenken der Perkulationskonzentration auf die Erhöhung der effektiven Füllstoffkonzentration der CNT zurückzuführen ist. Die Unterschiede zwischen CNT-Kompositen mit Glasfasern oder Glaskugeln und reinen CNT-Kompositen in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit sind möglicherweise auf den Einfluss der Glasfüllstoffe bei der Präparation zurückzuführen. Die anorganischen Füllstoffe führen zu einer besseren Verteilung der CNT-Füllstoffe beim Schmelzmischen, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit und einem Absinken der Perkulationskonzentration führt^[145].

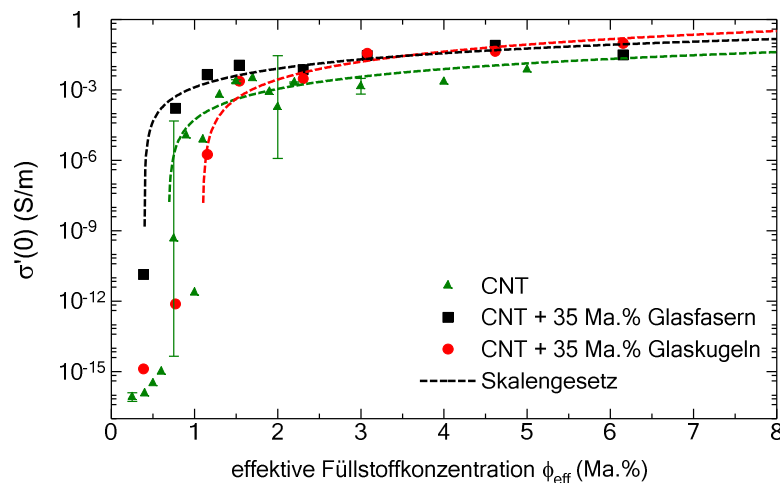


Abbildung 4.51 Vergleich der extrapolierten Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit von der effektiven Füllstoffkonzentration aus Messdaten der dielektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie von CNT-Kompositen ohne anorganischen Anteil (grün) und bei Zugabe von 35 Ma.% Glaskugeln (rot) oder 35 Ma.% Glasfasern (schwarz). Die gestrichelten Linien stellen die Anpassung mit dem Skalengesetz oberhalb der Perkulationskonzentration dar (Gl. 2.3).

4.3.3 Rheoelektrische Experimente in der Schmelze

Im folgenden Abschnitt werden die Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität von gemischten Füllstoffsystemen in der polymeren Schmelze bei 230 °C dargestellt. Ziel der Untersuchungen war es, das zeitabhängige Verhalten von gemischten Füllstoffnetzwerken in der ruhenden Schmelze und während der Scherdeformation zu analysieren. Die Experimente wurden mit dem kombinierten elektrischen und rheologischen Messaufbau (Abschnitt 3.1.3) durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den schon diskutierten Kompositen mit nur einem Füllstoff zu gewährleisten, wurde für die Messungen dasselbe Messprogramm verwendet, dessen einzelne Prozessschritte Aufbau, Scherdeformation und Erholung im Abschnitt 3.1.3.2 im Detail erklärt sind.

4.3.3.1 CNT/Ruß-Komposite

Schwerpunktmäßig wurden Komposite mit einer Füllstoffkombination von CNT und dem Ruß XE2 untersucht. **Abbildung 4.52** zeigt den Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit während der Scherdeformation für verschiedene Konzentrationen des gemischten Systems mit CNT und dem Ruß XE2 im festen Verhältnis von 50/50.

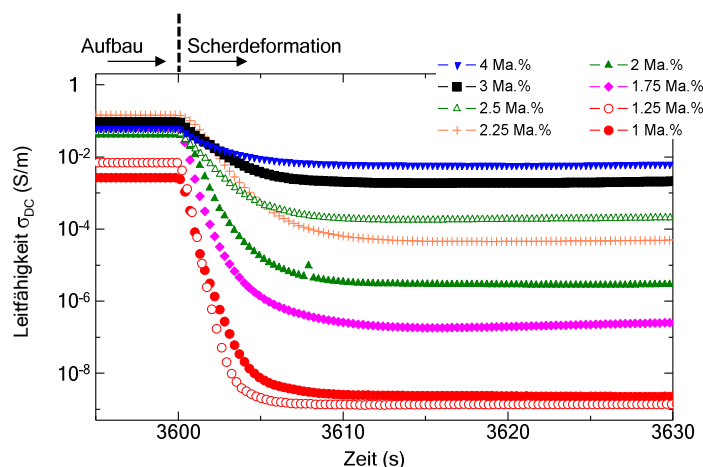


Abbildung 4.52 Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit von CNT/Ruß-Kompositen in Abhängigkeit von verschiedenen Füllstoffkonzentrationen bei einem festen Verhältnis von 50/50 bei 230 °C während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} .

Während der Scherdeformationen fällt die elektrische Leitfähigkeit für alle Proben ab. Dies ist auf die Reduzierung der leitfähigen Pfade zurückzuführen, die durch die Scherung zerstört werden. Nachdem die Proben für 30 s geschert wurden, ergeben sich stationäre Werte für die elektrische Leitfähigkeit, die im Agglomerationsmodell durch ein Gleichgewicht von Aufbau und der Zerstörung von Agglomeraten erklärt werden können. Die zeitabhängige transiente Viskosität während der Scherung ist in **Abbildung 4.53** dargestellt. Nach einem anfänglichen Maximum, das auf die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks oder eine Orientierung der Füllstoffe (siehe Abschnitt 4.2.3.1) zurückzuführen ist, wird nach einer Zeit von 30 s ein stationärer Wert für die Viskosität erhalten. Das phänomenologische Verhalten des gemischten Systems während der Scherung entspricht daher dem Verhalten des reinen CNT- oder Ruß-

Komposits. Daraus folgt, dass ein ähnliches Verhalten in diesen Systemen existiert unabhängig von der Geometrie des Füllstoffs und damit der Aufbau und die Zerstörung von Agglomeraten ein generelles Phänomen von kohlenstoffbasierten Füllstoffsystemen in Kompositen ist. Die Form der Kurve beim Abfall der Leitfähigkeit entspricht denen der reinen Komposite. Da kein zweistufiger Abfall der Leitfähigkeit zu erkennen ist, unterstützt dies die Annahme, dass hier ein kombiniertes Netzwerk beider Füllstoffe existiert. Für zwei unabhängige Füllstoffnetzwerke wären in den Messungen Abweichungen vom Verhalten eines Komposits mit nur einem Füllstoff zu erwarten.

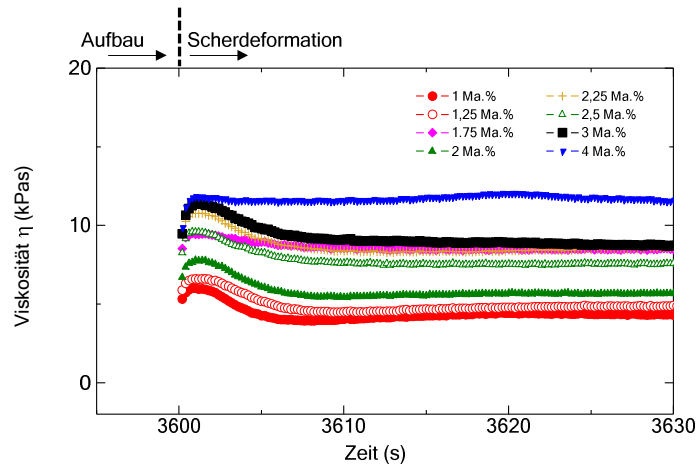


Abbildung 4.53 Zeitlicher Verlauf der transienten Viskosität von Kompositen mit verschiedenen Füllstoffkonzentrationen des CNT/Ruß-Komposits bei konstantem Füllstoffverhältnis von 50/5,0 während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} .

In **Abbildung 4.54** sind die stationäre Leitfähigkeit und die stationäre transiente Viskosität der CNT-Ruß- und der gemischten CNT/Ruß-Komposite im Vergleich dargestellt. Der Verlauf der stationären elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration entspricht dem typischen Verlauf der Leitfähigkeit eines perkolierenden Füllstoffsystems. Die Werte der Leitfähigkeit des kombinierten Systems liegen näher an denen des CNT-Komposits als denen des Ruß-Komposits. An den Verlauf der stationären elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration wurde das Skalengesetz oberhalb der Perkulationsgrenze angepasst (Gl. 2.3). Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.4.2 dargestellt.

Der Anstieg der stationären Viskosität ist größer für das CNT-Komposit als für das Ruß-Komposit. Die Viskosität des kombinierten Systems kann mit einer linearen Mischungsregel beschrieben werden, die sich bei gleicher Scherrate aus den Viskositäten der beiden einzelnen CNT- und Ruß-Komposite zusammensetzt:

$$\eta_{CNT+CB}(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_{CNT} + \eta_{CB}}{2}. \quad (4.14)$$

Die Viskosität des kombinierten Systems steigt mit der Gesamtfüllstoffkonzentration linear an, während die stationären elektrischen Leitfähigkeiten um einige Größenordnungen ansteigen.

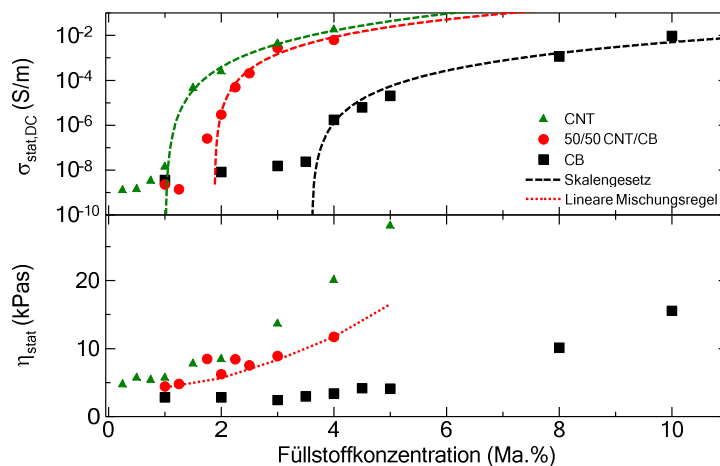


Abbildung 4.54 Stationäre Werte der elektrischen Leitfähigkeit (oben) und der transienten Viskosität (unten) nach 30 Sekunden Scherung für Composite mit den Füllstoffen CNT, Ruß und CNT/Ruß im Verhältnis 50/50 in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration. Die gestrichelten Linien stellen die Anpassung mit dem Skalengesetz der Perkolation oberhalb der Perkolkationskonzentration dar, die gepunktete Linie mit der linearen Mischungsregel der Viskositäten der beiden reinen CNT- und Ruß-Composite (Gl. 4.14).

Dieser Unterschied im Anstieg zeigt deutlich, dass zwischen dem elektrischen Netzwerk der Füllstoffe und dem mechanischen Netzwerk unterschieden werden muss. Die Eigenschaften des elektrischen Netzwerks können durch die Perkolationstheorie beschrieben werden, während die Beschreibung der Eigenschaften des mechanischen Netzwerks im untersuchten Konzentrationsbereich durch einfache Mischungsregeln möglich ist. Rheologische Untersuchungen an kombinierten CNT/Ruß-Kompositen in Epoxidharzen zeigen, dass die Perkolkationskonzentration des mechanischen Füllstoffnetzwerks bei höheren Gesamtfüllstoffkonzentrationen liegt^[2, 4]. Dies ist auf einen unterschiedlichen Mechanismus des Transport des mechanischen Stress und der Ladungsträger durch das Füllstoffnetzwerk zurückzuführen^[67].

Eine weitere Möglichkeit, um die Füllstoffsysteme zu vergleichen, ist der stationäre Zustand, der sich nach einer definierten thermo-rheologischen Vorgeschichte einstellt. Wie in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben, kann dieser durch die Kombination aus dem Aufbau in der ruhenden Schmelze und einem nachfolgenden Schritt der Erholung erreicht werden. **Abbildung 4.55** zeigt den zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene Füllstoffkonzentrationen des kombinierten CNT/Ruß-Füllstoffsystems im Prozessschritt der Erholung. Wie auch bei den CNT- und Ruß-Kompositen steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der Erholungszeit in der ruhenden Schmelze an. Dieser Aufbau des leitfähigen Netzwerkes kann im Agglomerationsmodell mit dem Aufbau von Agglomeraten erklärt werden^[64, 68, 185]. Der Kurvenverlauf des gemischten Füllstoffsystems ist vergleichbar zu dem, der für reine Ruß- oder CNT-Komposite gemessen wurde (**Abbildung 4.18** und **Abbildung 4.22**). Es sind keine Abweichungen, wie beispielsweise ein zweistufiger Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Erholungszeit, zu erkennen. Die Kinetik des Netzwerkaufbaus und die charakteristischen Aufbauzeiten

hängen von der Füllstoffkonzentration ab. Für lange Erholungszeiten nähert sich die elektrische Leitfähigkeit asymptotisch einem Plateauwert an. Nach der Erholungszeit von 1 h sind die Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit gering und es wird auch für das gemischte System ein stationärer Wert der elektrischen Leitfähigkeit während der Erholung erreicht. Der Vergleich der stationären Zustände der Komposite mit dem gemischten System und denen mit reinen Füllstoffsystemen ist in Abschnitt 4.4.2 dargestellt.

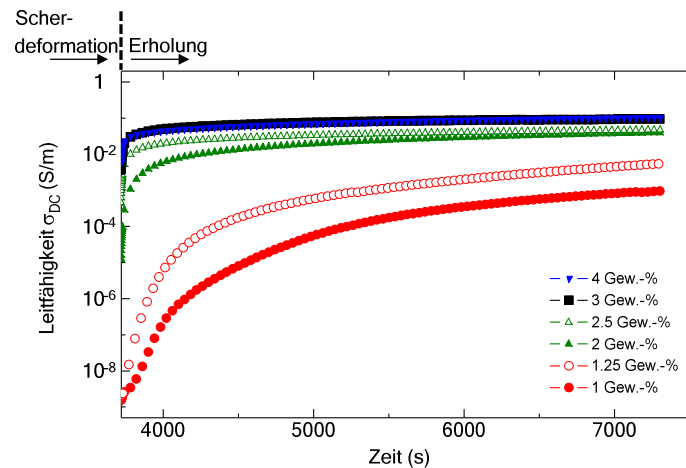


Abbildung 4.55 Zeitlicher Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit während der Erholung nach der Scherdeformation für CNT/Ruß-Komposite mit verschiedenen Konzentrationen bei einem konstanten Füllstoffverhältnis von 50/50 bei 230 °C.

4.3.3.2 Variation des Verhältnisses von CNT zu Ruß

Bei den vorherigen Untersuchungen des CNT/Ruß-Komposits wurde jeweils die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration untersucht. Um einen Vergleich der Eigenschaften des gemischten Füllstoffsystems mit denen der reinen Füllstoffsysteme in den verschiedenen Prozessschritten zu ermöglichen, wurden kombinierte Füllstoffsysteme mit unterschiedlichen CNT/Ruß-Verhältnissen bei einer festgelegten Gesamtkonzentration von 3 Ma.% untersucht.

Bei den bisher beschriebenen rheoelektrischen Messungen wurde festgestellt, dass sich bei konstanter Scherung erst ab einer bestimmten Füllstoffkonzentration ein leitfähiges Netzwerk ausbildet. Beim reinen Ruß-Komposit lag diese Konzentration mit 3 Ma.% höher als bei CNT- oder CNT/Ruß-Kompositen im Verhältnis 50/50. Diese Konzentration wurde daher für einen Vergleich des Füllstoffeinflusses ausgewählt. Es wurden Komposite mit CNT/Ruß im Verhältnis 25/75, 50/50 und 75/25 (in Ma.%) untersucht.

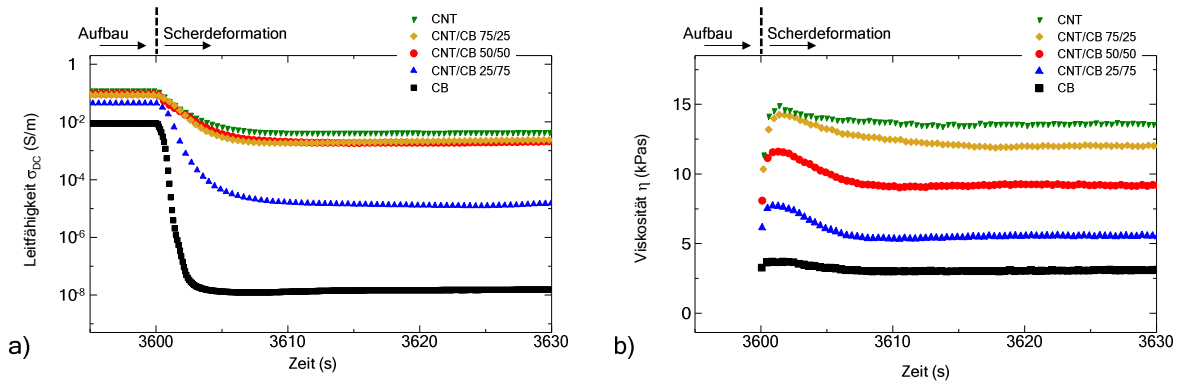


Abbildung 4.56 Zeitlicher Verlauf **a)** der Gleichstromleitfähigkeit und **b)** der Viskosität von CNT/Ruß-Kompositen mit unterschiedlichen Masseverhältnissen von CNT zu Ruß XE2 bei einer konstanten Gesamtfüllstoffkonzentration von 3 Ma.% während der Scherdeformation mit einer Scherrate von 1 s^{-1} bei $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zur Vereinfachung der Darstellung wird der CNT-Anteil (nach Massenanteilen) eingeführt:

$$r_{CNT} = \frac{\phi_{CNT}}{\phi_{CNT} + \phi_{CB}} \quad (4.15)$$

In **Abbildung 4.56** sind die Ergebnisse der rheoelektrischen Untersuchungen während der Prozessschritte Scherdeformation und Erholung dargestellt. Bei Einsetzen der Scherung fällt die Leitfähigkeit bei allen CNT-Anteilen um mehrere Größenordnungen ab. Der Kurvenverlauf ist damit vergleichbar mit den in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Kurven. Es ergeben sich nach etwa 30 s Scherung während der Scherdeformation stationäre Werte der Leitfähigkeit und der Viskosität. Diese sind in **Abbildung 4.57** in Abhängigkeit des CNT-Anteils dargestellt.

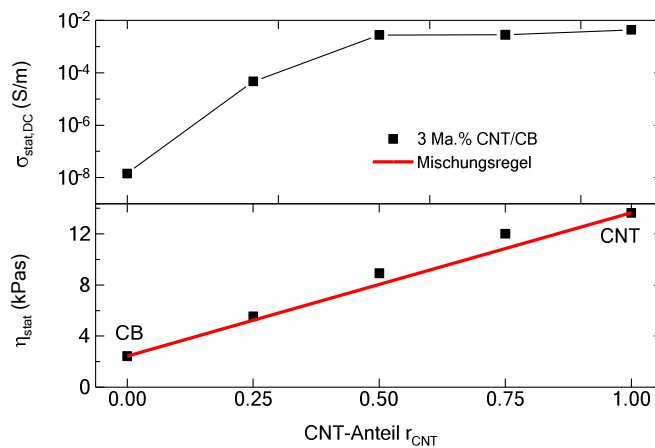


Abbildung 4.57 Stationäre Werte der elektrische Leitfähigkeit (oben) und der Viskosität (unten) nach 30 s Scherdeformation für CNT/Ruß-Kompositen in Abhängigkeit des CNT-Anteils bei einer konstanten Gesamtfüllstoffkonzentration von 3 Ma.%. Die rote Linie stellt eine lineare Mischungsregel der stationären Viskositäten der beiden Einzelfüllstoffsysteme dar (Gleichung 4.16).

Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit mit zunehmendem CNT-Anteil um sechs Größenordnungen ansteigt. Dabei steigt die Leitfähigkeit bis zu einem Verhältnis von 50/50 an und bleibt dann für höhere CNT-Anteile auf einem Plateauwert von etwa 10^{-2} S/m nahezu konstant. Vergleicht man ein CNT/Ruß-Komposit mit einem Verhältnis von 50/50 bei 3 Ma.% Füllstoffkonzentration mit einem reinen CNT-Komposit, welches nur 1,5 Ma.% CNT enthält (siehe **Abbildung 4.18**), liegt die Leitfähigkeit des CNT/Ruß-Komposits um zwei Größenordnungen höher. Es zeigt sich also, dass die Rußpartikel im gemischten Füllstoffsystem Ladungen transportieren, wahrscheinlich indem durch den Ruß neue Netzwerkpfade aufgebaut werden. Dies lässt erneut auf die Existenz eines kombinierten Füllstoffnetzwerks der Füllstoffe schließen, bei dem beide Füllstoffe zum Ladungstransport beitragen. Dieses Ergebnis bestätigt die morphologischen Untersuchungen des Leitungsnetzwerks mittels REM im Ladungskontrastmodus (Abschnitt 4.3.1). Dort wurde bereits anhand der Aufladung der Proben festgestellt, dass bei einem Verhältnis von 25/75 beide Füllstoffe am Ladungstransport beteiligt sind. Ebenfalls wurde in REM-Untersuchungen festgestellt, dass für höhere CNT-Anteile die CNT den Ladungstransport vermutlich dominieren. Die rheoelektrischen Messungen bestätigen dies, durch die nahezu gleichen elektrischen Eigenschaften der Komposite mit einem Verhältnis von 75/25 und einem reinen CNT-Füllstoffsystem.

Während der Scherdeformation nimmt die stationäre Viskosität mit dem CNT-Anteil zu (**Abbildung 4.57**). Dieser Anstieg ist linear und beträgt etwa eine Größenordnung. Ein Vergleich mit einer linearen Mischungsregel der beiden Einzelkomposite zeigt, dass diese den linearen Verlauf mit dem CNT-Anteil beschreibt:

$$\eta_{CNT+CB}(\dot{\gamma}) = \frac{r_{CNT}\eta_{CNT}(\dot{\gamma}) + (1 - r_{CNT})\eta_{CB}(\dot{\gamma})}{2} \quad (4.16)$$

Dieses Ergebnis lässt sich für den Herstellungsprozess solcher Polymerkomposite ausnutzen. Bei einer Substitution von 50% der CNT durch Ruß bleibt die Leitfähigkeit konstant, während die Viskosität des Komposits bei gleicher Füllstoffkonzentration von 3 Ma.% halbiert wird. Dies bietet vor allem in der industriellen Anwendung wirtschaftliche Vorteile, da einerseits Kosten durch die Einsparung der relativ teuren CNT reduziert werden können und andererseits durch hohe Viskosität bedingte Schwierigkeiten in der Verarbeitung minimiert werden können. SUMFLETH ET AL., kamen zu einem analogen Ergebnis, wobei dort ein kombiniertes CNT/Ruß-System in einer niederviskosen Epoxidharzmatrix ohne Härter untersucht wurde^[2-4]. Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass die kombinierte Netzwerkstruktur unabhängig von der verwendeten Polymermatrix entsteht.

Die Ergebnisse der Erholung der elektrischen Leitfähigkeit der Komposite mit unterschiedlichen CNT-Anteilen sind in **Abbildung 4.58** zusammengestellt. Für alle Komposite zeigt sich während der Erholung ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Prozesszeit. Für Systeme mit einem CNT-Anteil über 0,25 (25/75) ist nur ein geringfügiger Anstieg des Leitfähigkeitsplateaus für lange Prozesszeiten zu beobachten.

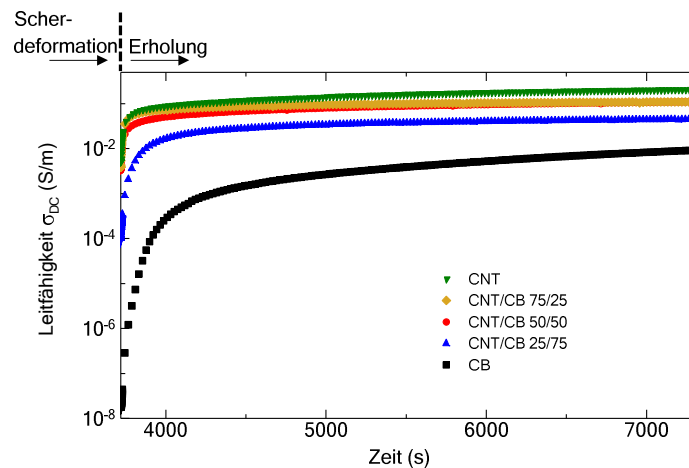


Abbildung 4.58 Zeitabhängiger Verlauf der Leitfähigkeit während der Erholung in der ruhenden Schmelze nach der Scherdeformation von Kompositen mit unterschiedlichen Masseverhältnissen von CNT/Ruß bei einer konstanten Gesamtfüllstoffkonzentration von 3 Ma.% bei 230 °C.

Für CNT-Anteile über 0,5 entspricht der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Komposite mit den kombinierten Füllstoffsystemen dem des reinen CNT-Komposit. Die gemischten Füllstoffsysteme führen während Erholung zu einem kontinuierlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und damit nicht zu einem zweistufigen Prozess. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass sich im untersuchten Zeitbereich der Erholung ein kombiniertes Netzwerk beider Füllstoffe ausbildet. Eine genauere Analyse des Verlaufs des Anstiegs der Leitfähigkeit mit dem Agglomerationsmodell ist in Abschnitt 4.4.1 beschrieben.

4.3.3.3 Kombinierte Systeme mit CNT und Glaskugeln

In diesem Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften von Kompositen mit einer Kombination aus einem leitfähigen und einem isolierenden Füllstoff dargestellt. Als Modellsystem wurde hierfür das System aus CNT und 35 Ma.% Glaskugeln ausgewählt und davon jeweils zwei Konzentrationen mit 0,5 Ma.% und 0,75 Ma.% CNT untersucht.

Abbildung 4.59 zeigt den zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformation und der Erholung für reine CNT-Komposite und solchen mit zusätzlich 35 Ma.% Glaskugeln. Beim reinen CNT-Komposit sinkt während der Scherdeformation bei beiden CNT-Konzentrationen die elektrische Leitfähigkeit auf das Niveau der Polymermatrix ab. Dagegen ist bei Zugabe von 35 Ma.% Glaskugeln bei beiden untersuchten Konzentrationen nur ein geringer Abfall von etwa einer Größenordnung feststellbar. Auch in den Untersuchungen zur Erholung zeigen sich Unterschiede, die sich durch den Einfluss der Glaskugeln erklären lassen. Während beim CNT-Komposit mit 0,5 Ma.% bei der Erholung kein Anstieg der Leitfähigkeit erfolgt, steigt beim Komposit mit Glaskugeln die Leitfähigkeit an und nähert sich für lange Erholungszeiten einem Plateauwert von 10^{-4} S/m an.

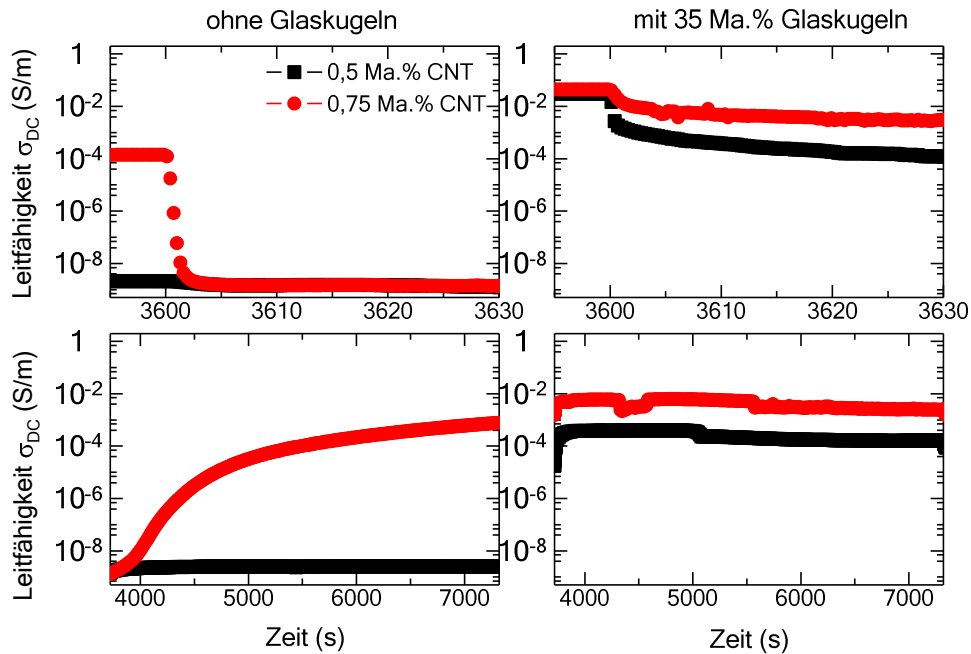


Abbildung 4.59 Zeitabhängiger Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von CNT-Kompositen während der Scherdeformation (obere Bilder) und der Erholung (untere Bilder) für CNT-Kompositen ohne (linke Bilder) bzw. mit zusätzlich 35 Ma.% Glaskugeln (rechte Bilder).

Bei dem Komposit mit 0,5 Ma.% CNT und 35 Ma.% Glaskugeln liegt die effektive CNT-Konzentration (bezogen auf die polymere Matrix) bei 0,77 Ma.% (nach Gl. 4.13). Der Verlauf der Leitfähigkeit des reinen 0,75 Ma.% CNT-Komposits sollte daher mit dem 0,5 Ma.% CNT/GK-Komposits identisch sein, falls kein Einfluss der Glaskugeln auf das kombinierte Netzwerk existiert. Im Experiment ergibt sich jedoch ein deutlicher Unterschied. Der Leitfähigkeitsplateauwert liegt für beide Komposite am Ende der Prozesszeit der Erholung in der gleichen Größenordnung. Für das CNT-Komposit mit Glaskugeln wird dieser Wert jedoch schon nach etwa 200 Sekunden erreicht. Zudem sinkt während der Scherdeformation bei dem Komposit mit 0,5 Ma.% CNT und Glaskugeln die Leitfähigkeit nicht auf das Niveau der Polymermatrix ab. Der Vergleich der Komposite mit gleicher effektiver Füllstoffkonzentration zeigt, dass durch den Einfluss der Glaskugeln die Geschwindigkeit des Aufbaus und der Zerstörung des elektrischen Netzwerks zusätzlich verändert wird. Dies kann vermutlich auf eine Verringerung der Scherrate in der lokalen Umgebung der Glaskugeln zurückgeführt werden, die zu einer geringeren Zerstörung von Agglomeraten führt. Weiterhin ist auch eine Verbesserung der Vereinzelung der ursprünglichen CNT-Knäule bei der Probenpräparation nicht auszuschließen, da diese bei sehr hohen Scherraten durch die Glaskugeln wahrscheinlich besser aufgetrennt werden können. Beide Erklärungen würden in den Experimenten zu einer schnelleren Agglomeration und einer geringeren Zerstörung des leitfähigen Netzwerks während der Scherung führen.

4.3.3.4 Anisotrope Leitfähigkeit von Graphennanoplättchen mit Ruß

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der rheoelektrischen Untersuchungen von kombinierten Füllstoffsystemen mit GNP und dem Ruß L6G dargestellt. Für die Messungen wurde der Messaufbau mit Fingerelektroden zur Bestimmung der anisotropen Leitfähigkeit verwendet. Wie in Kapitel 4.2.3.3 festgestellt, werden die GNP während der Präparation der Proben durch Heißpressen orientiert, was zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit führt, die für lange Erholungszeiten erhalten bleibt. Bei vergleichenden Messungen an Rußen wurde hingegen festgestellt, dass für isotrope Partikel die Leitfähigkeit für lange Erholungszeiten isotrop ist. Anhand der Experimente des kombinierten Füllstoffsystems aus beiden Füllstoffen soll nun untersucht werden, wie sich die richtungsabhängige elektrische Leitfähigkeit bei der Kombination von kugelförmigen Füllstoffen und solchen mit einem hohen Aspektverhältnis verhält.

In **Abbildung 4.60** ist die Scherdeformation und die Erholung eines Komposits mit 10 Ma.% GNP/Ruß bei einem Massenverhältnis von 50/50 dargestellt. Mittels der verwendeten Fingerelektroden wurde die elektrische Leitfähigkeit senkrecht und parallel zum Scherfeld bestimmt. Vor Beginn der Scherdeformation zeigt die elektrische Leitfähigkeit in beiden Messrichtungen den gleichen konstanten Wert und fällt dann beim Einsetzen der Scherung ab. Wie auch beim reinen GNP- oder Ruß-Komposit fällt die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Scherrichtung stärker ab als parallel dazu. Dies kann, wie in Abschnitt 4.2.3.3 beschrieben, mit der Ausbildung von höherkonzentrierten Bereichen entlang des Scherfeldes erklärt werden, die zu einer höheren parallelen Leitfähigkeit führen. Die senkrechte Messrichtung weist ein starkes Rauschen auf, da die Leitfähigkeit in der Nähe der Messgrenze des Messaufbaus mit Fingerelektroden lag. Der Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit senkrecht und parallel zum Scherfeld verschwindet während der Erholungszeit von 2 Stunden und die Leitfähigkeiten laufen auf den gleichen Plateauwert zu.

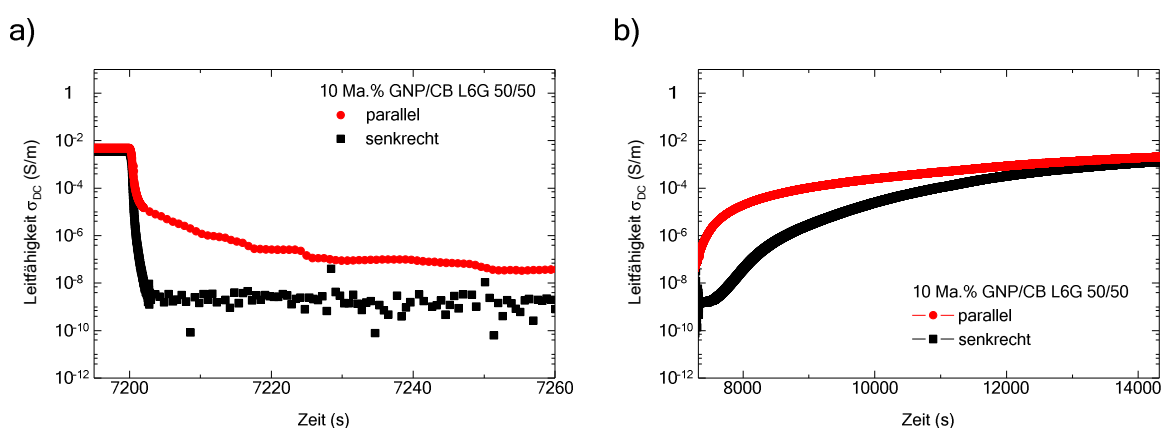


Abbildung 4.60 Vergleich des zeitlichen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit parallel und senkrecht zum Scherfeld für ein GNP/Ruß-Komposits mit einer Füllstoffkonzentration von 10 Ma.% im Verhältnis 50/50 **a)** während der Scherdeformation und **b)** während der Erholung.

Da sich sowohl für ein Komposit mit 5 Ma.% GNP, als auch für eines mit 5 Ma.% des Rußes L6G (vgl. **Abbildung 4.20**) kein leitfähiges Netzwerk aufbaut, ist zu vermuten, dass auch hier ein kombiniertes Füllstoffnetzwerk beider Füllstoffe vorliegt. Bei Untersuchungen an kombinierten GNP/CNT-Kompositen wurde festgestellt, dass sich auf der Oberfläche der GNP CNT anlagern, was zu einem Anstieg der Perkolkationskonzentration führt^[184]. In den hier beschriebenen Kompositen ist ein entsprechendes Anlagern von Rußen auf der GNP-Oberfläche nicht auszuschließen. Nach den in **Tabelle 5** abgeschätzten Translationsdiffusionskoeffizienten der Füllstoffe diffundieren die Rußpartikel um drei Größenordnungen schneller als die GNP-Partikel. Daraus folgt die Vermutung, dass die Rußpartikel zwischen die GNP diffundieren und in den Zwischenräumen oder an den auf der GNP-Oberfläche adsorbierten Rußen agglomerieren. Durch diesen Prozess werden die orientierten Plättchen durch die Rußagglomerate kontaktiert und die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit verschwindet in der ruhenden Schmelze mit der Zeit. In **Abbildung 4.61** ist eine schematische Darstellung der Füllstoffmorphologie während der einzelnen Prozessschritte zu sehen. Ein Nachweis dieser Morphologie war bisher nicht möglich.

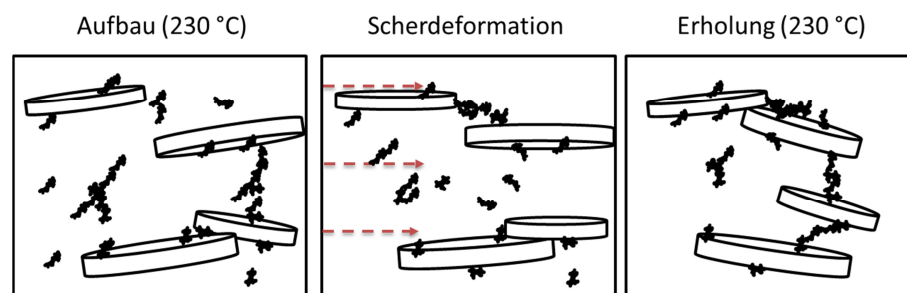


Abbildung 4.61 Schematische Darstellung des vermuteten Agglomerationsprozesses bei GNP/Ruß-Kompositen.

Zusammenfassend zeigen alle untersuchten Komposite mit kombinierten Füllstoffsystemen ein ähnliches Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, welches auch für Komposite mit nur einem Füllstoff gefunden wurde. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in der ruhenden Schmelze und der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformation sind bei allen Systemen zu beobachten, ebenso wie stationäre Zustände. Dies zeigt bei der Beschreibung im Agglomerationsmodell, dass der Aufbau und die Zerstörung von Agglomeraten generelle physikalische Phänomene sind, welche auch bei der Kombination unterschiedlicher Füllstoffe auftreten. Die kritischen Konzentrationen, die für den Aufbau eines leitfähigen Netzwerks nötig sind und die charakteristischen Zeiten für das Erreichen von konstanten Leitfähigkeitswerten sind dabei jedoch vom Typ und der Geometrie der Füllstoffe in den verwendeten Füllstoffkombinationen abhängig.

4.4 Vergleichende Datenanalyse von CNT/Ruß-Kompositen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der rheoelektrischen Experimente von Kompositen mit CNT, dem Ruß XE2 und Kombinationen beider Füllstoffe analysiert und verglichen. Ein wesentliches Ergebnis aus den bisherigen Untersuchungen ist, dass sich die elektrischen Eigenschaften aller Komposite mit kohlenstoffbasierten Füllstoffsystemen in der Schmelze zeitlich verändern. Ziel ist es nun, die zeitabhängigen Daten mithilfe des Agglomerationsmodells zu beschreiben und die erhaltenen kinetischen Koeffizienten mit denen von Kompositen mit kombinierten Füllstoffsystemen zu vergleichen. Weiterhin sollen die stationären Werte der elektrischen Leitfähigkeit von kombinierten Füllstoffsystemen mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden, die aus den stationären Werten der Leitfähigkeit von Kompositen mit jeweils einem der Füllstoffe berechnet werden.

4.4.1 Kinetische Analyse mit dem Agglomerationsmodell

Das Agglomerationsmodell ist ein Modell zur Beschreibung des zeitabhängigen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen mit beweglichen, attraktiv wechselwirkenden Füllstoffen in der ruhenden Schmelze und unter Einfluss von Scherung. Im Folgenden soll nun das Agglomerationsmodell verwendet werden, um den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von CNT- und Ruß-Kompositen, sowie deren Kombinationen zu analysieren. Der zeitliche Verlauf der logarithmischen elektrischen Leitfähigkeit während der Erholung von CNT/Ruß-Kompositen mit verschiedenen Verhältnissen der beiden Füllstoffe bei einer festen Gesamtkonzentration von 3 Ma.% ist in **Abbildung 4.62 a)** dargestellt. Die Daten sind aus **Abbildung 4.58** entnommen und sind über die Erholungszeit aufgetragen, die am Ende des Prozessschritts der Scherdeformation beginnt.

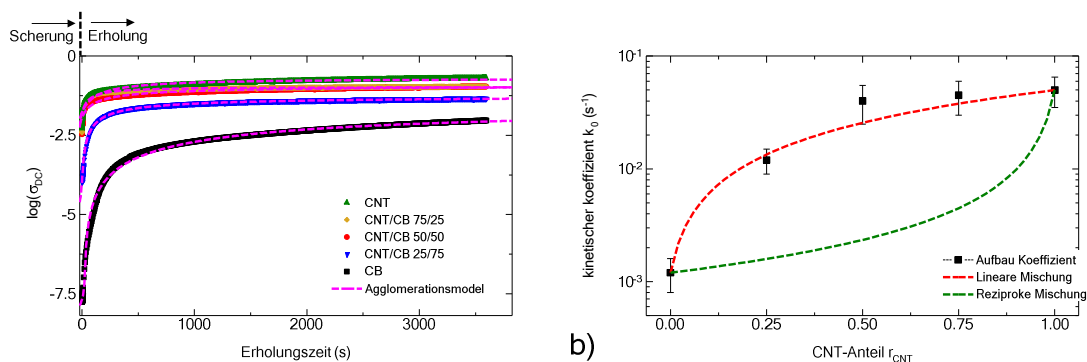


Abbildung 4.62 a) Anpassung des Agglomerationsmodells an den gemessenen zeitabhängigen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit für CNT/Ruß-Komposite mit verschiedenen Verhältnissen der beiden Füllstoffe bei konstanter Füllstoffkonzentration von 3 Ma.% während der Erholung. **b)** Kinetischer Koeffizient der Erholung k_0 aus dieser Anpassung. Die rote gestrichelte Linie stellt die lineare, die grüne die reziproke Mischungsregel der Koeffizienten von reinen CNT- bzw. Ruß-Kompositen dar (Gl. 4.18 bzw. 4.19).

Um das Agglomerationsmodell auf kombinierte Füllstoffsysteme anzuwenden, wurde für die Agglomeratleitfähigkeit eine lineare Mischungsregel angenommen:

$$\sigma_{A,CNT+CB} = r_{CNT}\sigma_{A,CNT} + (1 - r_{CNT})\sigma_{A,CB} \quad (4.17)$$

$\sigma_{A,CNT}$ und $\sigma_{A,CB}$ sind dabei die Agglomeratleitfähigkeiten der beiden reinen CNT- und Ruß-Agglomerate in der Polymermatrix, welche über die Anpassung des Modells an die reinen Füllstoffsysteme erhalten wurden. Die Anpassung des Agglomerationsmodells für den Netzwerkaufbau erfolgte über Einsetzen von Gleichung 2.27 in die Übergangsgleichung der effektiven Medium-Theorie (Gl. 2.28). Es wurden die in **Tabelle 15** zusammengefassten Parametern verwendet. Da bei der Anpassung der kinetischen Gleichung erster und zweiter Ordnung nur geringfügige Unterschiede entstehen wurde für alle Anpassungen die zweite Ordnung ($n = 2$) gewählt. Aus der Anpassung erhält man die kinetische Aufbaukonstante k_0 des elektrischen Netzwerkes, welche in **Abbildung 4.62 b**) über den CNT-Anteil (nach Gl. 4.15) im Gesamtfüllstoffgehalt dargestellt ist. Mit steigendem CNT-Anteil steigt der kinetische Koeffizient für den Netzwerkaufbau um zwei Größenordnungen an. Die Kinetik des Netzwerkaufbaus des reinen Ruß-Komposits ist daher langsamer als die der CNT/Ruß-Komposite. Für den Verlauf der kinetischen Koeffizienten in Abhängigkeit des CNT-Anteils werden zum Vergleich eine lineare Mischungsregel $k_{0,lin}$ und eine reziproke $k_{0,rez}$ dargestellt:

$$k_{0,lin}(r) = r_{CNT}k_{0,CNT} + (1 - r_{CNT})k_{0,CB}, \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{k_{0,rez}(r)} = \frac{r_{CNT}}{k_{0,CNT}} + \frac{1 - r_{CNT}}{k_{0,CB}}. \quad (4.19)$$

Dabei sind $k_{0,CNT}$ und $k_{0,CB}$ die Aufbaukoeffizienten des reinen CNT- bzw. Ruß-Komposits.

Tabelle 15 Parameter für die Anpassung des Agglomerationsmodells für CNT- und Ruß-Komposite.

	p_c (vol%)	$p_{A,\infty}$ (vol%)	σ_M (S/m)	$\sigma_{A,CNT}$ (S/m)	$\sigma_{A,CB}$ (S/m)
Erholung und Scherdeformation	0,2	0,3	$2 \cdot 10^{-10}$	13,1	1,6

Es zeigt sich, dass der Verlauf der kinetischen Koeffizienten in Abhängigkeit des CNT-Verhältnis im Rahmen der Fehler der Anpassung des Agglomerationsmodells entsprechend der linearen Mischungsregel ist. Damit ist es möglich, aus den kinetischen Koeffizienten den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines Komposits mit kombiniertem Füllstoffsystem während der Erholung zu bestimmen. Die Substitution von Ruß durch CNT führt bei konstanter Füllstoffkonzentration zu einer Beschleunigung der Agglomerationskinetik des Komposits. Für hohe CNT-Anteile (über 0,5) sind die Werte der kinetischen Koeffizienten nahezu konstant. Die Komposite mit kombinierten Füllstoffsystemen führen daher zu nahezu gleichen elektrischen Eigenschaften wie sie bei reinen CNT-Kompositen (bei 3 Ma.% Gesamtkonzentration) gemessen werden.

Bei der Anpassung des Agglomerationsmodells ist es möglich, den Verlauf der Leitfähigkeit während des Netzwerkaufbaus mit nur einer kinetischen Konstanten zu beschreiben. Für ein Füllstoffsystem aus zwei verschiedenen Füllstoffen, die jeweils unterschiedliche kinetische Konstanten aufweisen, ist dies ein bemerkenswertes Ergebnis. Der Aufbau eines Netzwerks aus zwei unterschiedlichen Füllstoffen könnte auch zu einem zweistufigen Aufbauprozess führen. Dies ist jedoch nicht zu beobachten, was nahelegt, dass sowohl CNT als auch Ruße zur Bildung des elektrischen Netzwerkes beitragen und dass sich ein kombiniertes Netzwerk beider Füllstoffe ausbildet. Dieses Ergebnis bestätigt auch die Ergebnisse aus den Ladungskontrastaufnahmen des Leitungsnetzwerkes (siehe Abschnitt 4.3.1). Dort wurde festgestellt, dass bei niedrigen CNT-Anteilen beide Füllstoffe zum Ladungstransport beitragen. Weiterhin zeigte sich, dass bei hohen CNT-Anteilen der Ladungstransport in den kombinierten Agglomeraten durch die CNT dominiert wird, was ebenfalls im Einklang mit den durch das Agglomerationsmodell gewonnen Ergebnissen steht, da der kinetische Koeffizient bei hohen CNT-Anteilen ähnlich dem eines reinen CNT-Komposit ist. Zusammenfassend folgt aus der Analyse der Erholung, dass ein kombiniertes Füllstoffnetzwerk der beiden Füllstoffe existiert und sich die Eigenschaften besonders beim CNT/Ruß-Verhältnis von 25/75 von denen eines reinen CNT-Komposits unterscheiden. Bei hohen CNT-Verhältnissen dominieren die CNT-Füllstoffe den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der Beitrag der Rußaggregate in den kombinierten Agglomeraten ist gering. Aus den Messungen geht jedoch nicht hervor, ob das kombinierte Füllstoffnetzwerk der günstigste energetische Zustand des betrachteten Systems ist, oder ob eine vollständige Entmischung der beiden Füllstoffe zu einer Verringerung der freien Energie führen würde.

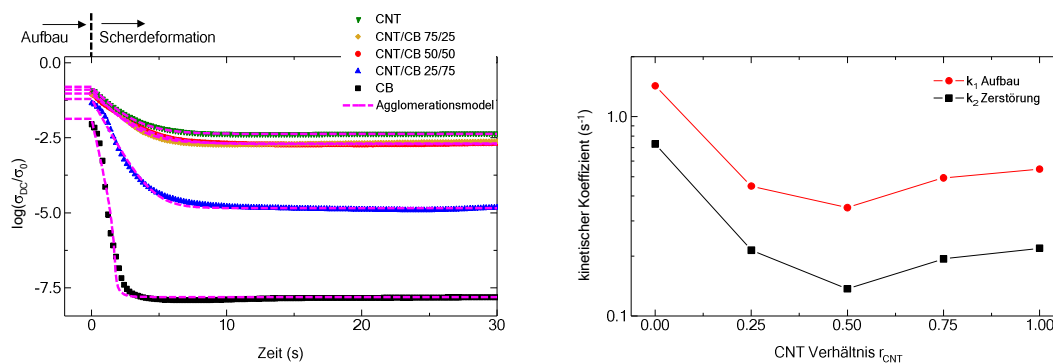


Abbildung 4.63 a) Anpassung des Agglomerationsmodell an den Zeitverlauf der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformation für CNT/Ruß-Komposite mit verschiedenen Verhältnissen der beiden Füllstoffe bei einer konstanten Füllstoffkonzentration von 3 Ma.%. **b)** Verlauf der kinetischen Koeffizienten des Aufbaus k_1 und der Zerstörung k_2 in Abhängigkeit des CNT-Anteils, errechnet aus der Anpassung mit dem Agglomerationsmodell. Die Linien dienen lediglich zur Verdeutlichung des Verlaufs.

Durch einen zusätzlichen Zerstörungsterm in der Differentialgleichung des Agglomerationsmodells (Gleichung 2.29) kann der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformationen beschrieben werden. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformation ist für verschiedene CNT-Anteile bei einer festen Gesamtkonzentration beider Füllstoffe von 3 Ma.% in **Abbildung 4.63 a)** dargestellt. Der Startzeitpunkt der Scherdeformation wurde auf Null gesetzt. Bei

der Anpassung des Agglomerationsmodells ergeben sich in diesem Fall zwei kinetische Koeffizienten. Der Aufbaukoeffizient k_1 beschreibt den Aufbau von Agglomeraten durch Anlagern von Füllstoffpartikeln und k_2 das Zerreißen von Agglomeraten durch die Scherung. Der Verlauf der beiden Koeffizienten in Abhängigkeit des CNT-Anteils ist in **Abbildung 4.63 b)** dargestellt. Mit steigendem CNT-Verhältnis fallen beide Konstanten um eine Größenordnung ab. Der Gleichgewichtswert der Leitfähigkeit lässt sich nach Gleichung 2.30 aus dem Verhältnis der Aufbau- und Zerstörungskoeffizienten $k_1/k_1 + k_2$ bestimmen. Dieses Verhältnis der Koeffizienten steigt mit dem CNT-Anteil an. Für reine Ruß-Komposite beträgt es 0,66 und steigt bis auf 0,72 für reine CNT-Komposite und führt damit unter Scherung zu einem steigenden Leitfähigkeitsplateau.

Zusammenfassend zeigt die Analyse der rheoelektrischen Messdaten mithilfe des Agglomerationsmodells, dass die zeitabhängigen elektrischen Eigenschaften der einkomponentigen und der kombinierten Füllstoffsysteme in der ruhenden Schmelze und während der Scherdeformation mit dem Agglomerationsmodell beschrieben werden können. Die Ergebnisse der Anpassung deuten auf ein kombiniertes Netzwerk der CNT- und Ruß-Füllstoffe hin.

4.4.2 Vergleich der Compositeigenschaften bei stationären Zuständen

Ein zentrales Ergebnis aus den rheoelektrischen Experimenten an Kompositen mit kombinierten Füllstoffsystemen ist die Existenz von stationären Zuständen, bei denen die elektrischen Leitfähigkeiten zeitlich konstant sind. Diese wurden unter definierten Bedingungen und bei identischer thermorheologischer Vorgeschichte erreicht. Die stationären elektrischen Leitfähigkeiten dieser Zustände sollen nun verwendet werden, um über Mischungsregeln die Perkolkationskonzentration des kombinierten Füllstoffsystems aus den Einzelfüllstoffsystemen vorherzusagen. Durch die durchgeführten Experimente wurden dafür drei Zustände erzeugt: der Glaszustand der Komposite, welcher nach der Präparation der Proben entsteht, der stationäre Zustand während der Scherdeformation und der stationäre Zustand nach langen Erholungszeiten. Die Leitfähigkeiten am Glaszustand sind dabei mit dem größten Fehler verbunden, da geringe Variationen während des Pressvorgangs gerade im Bereich der Perkolkationskonzentration zu großen Abweichungen in der Leitfähigkeit führen.

In **Abbildung 4.64 a)** sind die extrapolierten Gleichstromleitfähigkeiten der Komposite mit CNT, Ruß XE2 und der Kombination der Füllstoffe im Verhältnis 50/50 bei unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen im Festkörper, gemessen mittels elektrischer Leitfähigkeitsspektroskopie, dargestellt. **Abbildung 4.64 b)** und **Abbildung 4.64 c)** zeigen die konzentrationsabhängigen stationären Leitfähigkeiten aus den rheoelektrischen Experimenten während der Scherdeformation (nach 30 s) beziehungsweise der Erholung nach einer Erholungszeit von 3600 s.

Bei allen drei Füllstoffsystemen und bei allen drei Zuständen zeigt sich der typische Verlauf der Leitfähigkeit mit der Füllstoffkonzentration für ein perkolierendes Füllstoffsystem. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt bei dem CNT-Komposit bei allen drei Zuständen bei niedrigeren Konzentrationen als bei den anderen Kompositen.

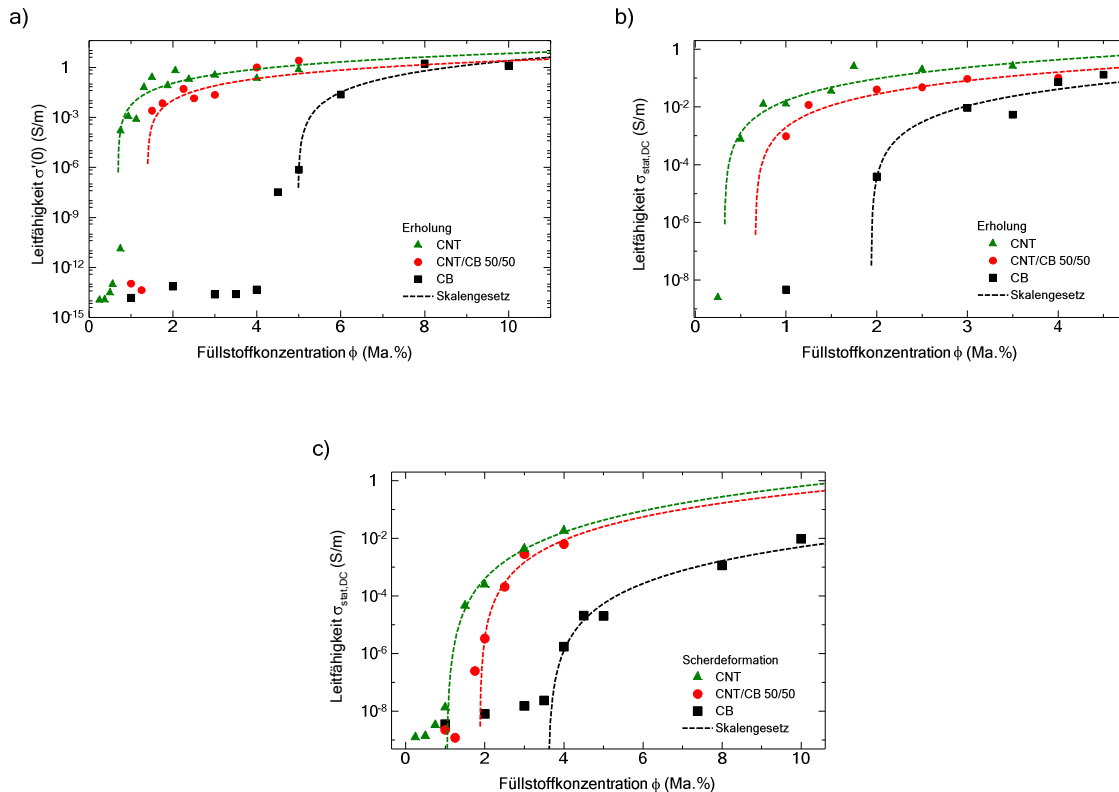


Abbildung 4.64 Stationäre elektrische Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration für Komposite mit den Füllstoffen CNT, Ruß XE2 und CNT/Ruß im Verhältnis 50/50: **a)** im Glaszustand nach dem Pressvorgang (23 °C) **b)** nach 1 h Erholung in der ruhenden Schmelze (230 °C) und **c)** während der Scherdeformation nach 30 s (230 °C). Die gestrichelten Linien stellen Anpassungen mit dem Skalengesetz oberhalb der Perkolationskonzentration (Gl. 2.3) dar.

Die Verläufe der elektrischen Leitfähigkeiten des kombinierten CNT/Ruß-Komposits liegen immer deutlich näher an denen des reinen CNT-Komposits als an denen des Ruß-Komposits. An den stationären Zuständen wurde die Perkolationskonzentration über das Skalengesetz der Perkolation (Gl. 2.3) bestimmt. Die Anpassungen sind in **Abbildung 4.64** dargestellt und die zugehörigen Perkolationskonzentrationen und der kritische Exponent sind in **Tabelle 16** zusammengefasst. Für die drei untersuchten stationären Zustände ergeben sich für die Komposite jeweils unterschiedliche Perkolationskonzentrationen. Dies zeigt, dass die Komposite nur im gleichen Zustand verglichen werden können, da die Perkolationskonzentration aufgrund der dynamischen Perkolation dieser Systeme von den experimentellen Bedingungen abhängt.

Die Perkolationskonzentration von gemischten Füllstoffsystemen mit zwei Füllstoffen lässt sich nach theoretischen Vorhersagen anhand der Perkolationskonzentrationen der Einzelkomponenten bestimmen. Für die Berechnung wurde das Modell von SUN (Gleichung 2.43) verwendet. Die dafür angenommenen Dichten des Rußes und der CNT sind mit $1,8 \text{ g/cm}^3$ identisch (siehe Kapitel 3.2.3). Für die Berechnung können in diesem Fall die Volumenkonzentrationen mit den zugehörigen Massenkonzentrationen ersetzt werden. Die berechneten Perkolationskonzentrationen des

kombinierten Systems sind in **Tabelle 16** zusammen mit den experimentellen Ergebnissen dargestellt. Es zeigt sich, dass für alle drei betrachteten Zustände die berechneten Perkulationskonzentrationen innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen übereinstimmen. Bei definierten experimentellen Bedingungen lassen sich demnach die Perkulationskonzentrationen der kombinierter CNT/Ruß-Systeme mittels Gleichung 2.43 vorhersagen. Dies ist besonders für den Festkörper ein bedeutendes Ergebnis, da hier das Heißpressen und der Glasübergang maßgeblich die Morphologie des Füllstoffnetzwerkes bestimmen. Aus dem Modell von SUN geht hervor, dass ein zusätzlicher Effekt bei der Bildung der kombinierter Netzwerke vorliegt, wenn sich die Perkulationskonzentration des kombinierten Systems von den berechneten Werts unterscheiden^[1]. Dies könnte beispielsweise eine bessere Dispergierung der Füllstoffe durch den gegenseitigen Einfluss der Füllstoffe bei der Präparation sein. Ein solches Verhalten konnte für die untersuchten CNT/Ruß-Komposite nicht festgestellt werden.

Tabelle 16 Berechnete (Gl. 2.43) und durch Anpassung von Messdaten erhaltene Perkulationskonzentrationen und Exponenten μ von Kompositen mit CNT, Rußen und CNT/Ruß im Verhältnis von 50/50 im Festkörper, während der Scherdeformation und der Erholung.

	Festkörper	Erholung	Scherdeformation
	ϕ_c (Ma.%); μ	ϕ_c (Ma.%); μ	ϕ_c (Ma.%); μ
CNT	0,7 ; 2,1	0,3 ; 1,9	1,0 ; 2,4
Ruß	5,0 ; 2,72	1,9 ; 2,0	3,6 ; 2,99
CNT/Ruß 50/50	1,4 ; 2,1	0,7 ; 1,9	1,9 ; 2,73
CNT/Ruß 50/50 berechnet	1,2	0,6	1,6

Aus der Anpassung des Skalengesetzes folgt der Exponent μ , der den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit oberhalb der Perkulationskonzentration charakterisiert. Aus der Perkulationstheorie ergibt sich dieser Wert abhängig vom verwendeten Modell des Ladungstransports zu 1,7 und 1,99 für das *random resistor network* bzw. das *anomalous diffusion model* (siehe **Tabelle 2**). Aus einer vergleichbaren dielektrischen Messung eines CNT-Komposits in einer Polycarbonatmatrix folgte der Wert 2,1, welcher im Einklang mit dem hier bestimmten Wert der CNT-Komposite im Festkörper steht^[74]. Für Ruß-Komposite sind die Exponenten im Festkörper und während der Scherdeformation größer. Dies ist von Elastomer-Kompositen bekannt, bei denen Exponenten im Bereich zwischen 3 und 4 gefunden wurden^[121]. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass im Rußaggregat Anteile des Polymers eingeschlossen werden, die damit zum Rußaggregat zählen und die effektive Füllstoffkonzentration des Rußes erhöhen^[186]. Eine weitere Erklärung liefert das Cluster-Cluster-Aggregationsmodell, bei dem die Erhöhung des Exponenten auf die Bildung zusätzlicher leitfähiger Pfade innerhalb der Cluster zurückgeführt wird. Dieser Effekt tritt jedoch erst bei Konzentrationen oberhalb der Perkulationskonzentration auf, wenn sich die aggregierten Cluster bereits gegenseitig berühren^[50]. Der Wert des Exponenten für das kombinierte CNT/Ruß-Komposit liegt im Festkörper auf dem Niveau des

Werts für ein reines CNT-Komposit und zeigt damit, dass der Anstieg der Leitfähigkeit maßgeblich auf den CNT-Anteil zurückzuführen ist. Während der Scherdeformation entspricht der Exponent für das kombinierte System dem Mittelwert der CNT- oder Ruß-Komposite. Die Interpretation der Koeffizienten ist aufgrund der Fehler bei der Bestimmung der Perkolkationskonzentrationen schwierig, da bereits kleine Änderungen der Perkolkationskonzentration den Exponenten deutlich beeinflussen.

4.4.3 Anwendung von Mischungsregeln

Die Anwendung von Mischungsregeln bietet eine Möglichkeit anhand der Leitfähigkeiten der Komposite mit einem Füllstoff die Leitfähigkeit von Kompositen mit kombinierten Füllstoffsystemen zu berechnen. In diesem Abschnitt sollen verschiedene Mischungsregeln aus der effektiven-Medium Theorie getestet werden, um zu überprüfen, ob diese den Verlauf der Leitfähigkeit wiedergeben können. Die Mischungsregeln sind im Abschnitt 2.1.8 dargestellt.

Für die Anwendung der Mischungsregeln müssen einige Annahmen getroffen werden. Die Gleichungen von HASHIN und SHTRICKMAN (Gl. 2.37 und 2.38) ergeben eine obere und untere Grenze für die Leitfähigkeit eines gemischten Systems, das aus zwei leitfähigen Phasen besteht. Für diese zwei Phasen wird angenommen, dass eine der Phasen aus CNT/Polymer und die andere aus Ruß/Polymer besteht. Die obere Grenze $\sigma_{o,CNT+CB}$ und die unteren Grenze $\sigma_{u,CNT+CB}$ berechnen sich dann nach:

$$\sigma_{o,CNT+CB} = \sigma_{CNT} \left[1 + \frac{1 - r_{CNT}}{\frac{\sigma_{CNT}}{\sigma_{CB} - \sigma_{CNT}} + \left(\frac{r_{CNT}}{3}\right)} \right] \quad (4.20)$$

$$\sigma_{u,CNT+CB} = \sigma_{CB} \left[1 + \frac{r_{CNT}}{\frac{\sigma_{CB}}{\sigma_{CNT} - \sigma_{CB}} + \left(\frac{1 - r_{CNT}}{3}\right)} \right] \quad (4.21)$$

Dabei sind σ_{CNT} und σ_{CB} die jeweiligen elektrischen Leitfähigkeiten einer Phase und r_{CNT} der CNT-Anteil (Gl. 4.15). Eine weitere Mischungsregel für Systeme mit sphärischen leitfähigen Einschlüssen wurde von LANDAUER aufgestellt. Für die leitfähigen Einschlüsse wird angenommen, dass diese entweder aus CNT/Polymer oder Ruß/Polymer bestehen. In diesem Fall lautet die Mischungsregel:

$$(1 - r_{CNT}) \frac{\sigma_{CB} - \sigma_{CNT+CB}}{\sigma_{CB} + 2\sigma_{CNT+CB}} + r_{CNT} \frac{\sigma_{CNT} - \sigma_{CNT+CB}}{\sigma_{CNT} + 2\sigma_{CNT+CB}} = 0 \quad (4.22)$$

In **Abbildung 4.65 a)** sind die stationären Werte der elektrischen Leitfähigkeit während der Erholung und in **Abbildung 4.65 b)** während der Scherdeformation in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration des CNT-, Ruß- und des kombinierten CNT/Ruß-Komposits dargestellt, sowie der Verlauf der Mischungsregeln, der sich aus den Gleichungen 4.20 bis 4.22 ergibt. Die Mischungsregeln konnten dabei nur anhand der Konzentrationen berechnet werden, bei denen für die beiden reinen CNT- oder Ruß-Komposite stationäre Werte der elektrischen Leitfähigkeit vorliegen.

Für beide stationäre Zustände (Scherdeformation und Erholung) liegt die gemessene elektrische Leitfähigkeit des CNT/Ruß-Komposits zwischen den beiden berechneten HASHIN-SHTRICKMAN Grenzen,

wobei die Leitfähigkeiten näher an der oberen Grenze liegen. Die obere Grenze stellt in diesem Modell die homogene Mischung der beiden angenommen Phasen dar. Der Verlauf der Leitfähigkeit entspricht daher eher einer homogenen Mischung der Phasen, was wiederum einer kombinierten Netzwerkstruktur beider Füllstoffe zugeordnet werden kann. Die Mischungsregel von LANDAUER beschreibt den Verlauf der Leitfähigkeit des kombinierten Systems bei hohen Füllstoffkonzentrationen. Während der Scherdeformation (**Abbildung 4.65 b**) weichen die Vorhersagen durch die Mischungsregeln im Bereich der Perkulationskonzentration (1 - 2 Ma.%) von den experimentellen Daten ab. Dies zeigt, dass getrennte CNT/Polymer- und Ruß/Polymer-Einschlüsse besonders im Bereich hoher Konzentrationen vorliegen und steht im Einklang mit dem Resultat, dass bei hohen CNT-Anteilen die CNT die Ladungen transportieren. Im Bereich der Perkulationskonzentration trifft die Annahme getrennter Einschlüsse nicht zu, da hier das kombinierte Netzwerk beider Füllstoffe einen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Komposits hat.

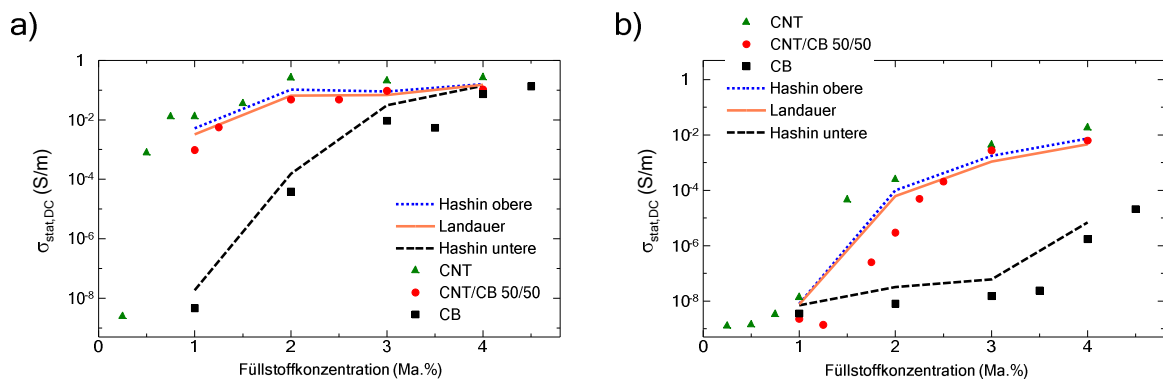


Abbildung 4.65 Stationäre Werte der elektrischen Leitfähigkeit **a)** während der Erholung und **b)** während der Scherdeformation in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration für CNT-, Ruß- und CNT/Ruß-Komposite. Die Linien stellen den Verlauf der Mischungsregeln nach HASHIN-SHTRICKMAN (Gl. 4.20 bzw. 4.21) und LANDAUER Gleichung (Gl. 4.22) dar.

Abbildung 4.66 zeigt den Verlauf der stationären Werte der elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformation für verschiedene Füllstoff-Verhältnisse des CNT/Ruß-Systems. Der Anstieg der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des CNT-Anteils wird bei hohen CNT-Anteilen sowohl durch die obere HASHIN-SHTRICKMAN Grenze und als auch durch das LANDAUER-Modell korrekt wiedergegeben, jedoch nicht der Anstieg der Leitfähigkeit im Bereich des CNT-Anteil bei 0,25. Die Annahme getrennter CNT/Polymer und Ruß/Polymer-Einschlüsse ist in diesem Bereich nicht gültig.

Insgesamt zeigt sich, dass der Verlauf der Leitfähigkeit des Komposits mit dem kombinierten CNT/Ruß-Füllstoffsystem mit der Füllstoffkonzentration oder dem CNT-Anteil mithilfe von Mischungsregeln beschrieben werden kann. Im Bereich der Perkulationskonzentration des Komposits mit dem kombinierten Füllstoffsystem können dabei jedoch Fehler entstehen. Nach der effektiven Medium-Theorie müssen die betrachteten Einschlüssen getrennt und voneinander unabhängig sein^[79]. Diese Bedingung ist durch die Wechselwirkung der Füllstoffe und die Ausbildung der kombinierten Netzwerkstruktur verletzt. Die Anwendung der Mischungsregeln ist daher für den Bereich von

Füllstoffkonzentrationen oberhalb der Perkolationskonzentration beschränkt. Eine weitere Möglichkeit für die Annahme der beiden Einschlüsse wären beispielsweise reines Polymer und gemischte CNT/Ruß/Polymer-Einschlüsse. Diese Annahme würde im Bereich der Perkolationskonzentration zu einer besseren Beschreibung der Leitfähigkeit führen, ermöglicht aber keine Berechnung der Leitfähigkeit des CNT/Ruß-Komposit anhand der Komposite mit nur einem Füllstoff.

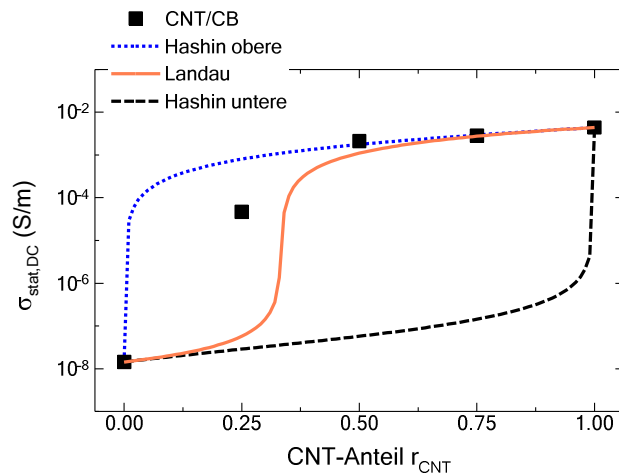


Abbildung 4.66 Stationäre Werte der elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformation in Abhängigkeit des CNT Verhältnis von kombinierten CNT/Ruß-Füllstoffsystemen. Die Linien stellen den Verlauf der Mischungsregeln dar: obere und untere HASHIN-SHTRIKMAN Grenze (Gl. 4.20 bzw. 4.21) sowie die LANDAUER-Gleichung (Gl. 4.22)

Im Vergleich der Modelle eignen sich die Perkolations-theorie und das Agglomerationsmodell besser zur Beschreibung der Leitfähigkeit von gemischten Systemen, da hier im Gegensatz zu den Mischungsregeln keine zusätzlichen Annahmen getroffen werden müssen und die Morphologie des Netzwerks und die Füllstoffwechselwirkungen berücksichtigt werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die elektrischen und rheologischen Eigenschaften von ein- und mehrkomponentigen kohlenstoffbasierten Füllstoffsystemen in einer Polycarbonatmatrix untersucht. Die Füllstoffe sind elektrisch leitfähig und in ihrer Geometrie und Ausdehnung unterschiedlich: Ruß (engl. carbon Black, CB) hat eine fraktale Struktur mit einer Partikelgröße von etwa 50 nm, Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. carbon nanotubes, CNT) sind stäbchenförmig mit einer Ausdehnung von wenigen Mikrometern bei einer Dicke von wenigen Nanometern und haben damit ein hohes Aspektverhältnis, Graphennanoplättchen (engl. graphene nanoplatelets, GNP) haben eine Plättchengeometrie mit einer lateralen Ausdehnung von einigen Mikrometern und einer Dicke von wenigen Nanometern.

Die Morphologie der Füllstoffe und das leitfähige Netzwerk, welches die Füllstoffe in der Polymermatrix ausbilden, wurden mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Für alle Komposite wurde nach dem Schmelzemischen eine gleichmäßige Verteilung der Füllstoffe in der Polymermatrix nachgewiesen und charakteristische Kenngrößen der Füllstoffe ermittelt. Die unterschiedliche Geometrie der Füllstoffe und die Struktur des Netzwerks wurden in den Aufnahmen sichtbar gemacht. Dies ermöglichte die Korrelation von Struktur und elektrischen Eigenschaften.

Mittels dielektrischer Spektroskopie wurden die dielektrische Funktion und die komplexe elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration untersucht. Für alle Komposite zeigte sich ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Füllstoffkonzentration über mehrere Größenordnungen in einem kleinen Konzentrationsbereich. Dieses Verhalten konnte mit der Perkolationstheorie beschrieben werden. Es zeigt sich, dass die Perkulationskonzentration von der Geometrie des Füllstoffs abhängig ist. CNT-Komposite weisen mit 0,7 Ma.% die niedrigste Perkulationskonzentration auf, während für GNP-Komposite mit 8,9 Ma.% eine vergleichsweise hohe Konzentration bestimmt wurde. Die Perkulationskonzentration von Rußen ist von ihrer Struktur (Aggregatgröße, spezifische Oberfläche) abhängig. Es wurden drei verschiedene Rußtypen untersucht, deren Perkulationskonzentrationen im Komposit zwischen 4,9 Ma.% und über 15 Ma.% lagen.

Werden die Komposite über die Schmelztemperatur erwärmt, bewegen sich die Füllstoffe in der Polymermatrix. Hierbei kommt es zur Diffusion der Masseschwerpunkte sowie bei anisometrischen Partikeln zur Rotationsdiffusion. Die Morphologie des Füllstoffnetzwerks und die damit verbundenen elektrischen Eigenschaften verändern sich. Um die Struktur des Füllstoffnetzwerks gezielt zu beeinflussen, wurde eine kombinierte elektrische und rheologische Methode verwendet, um den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in der ruhenden Schmelze und während definierter Scherung zu bestimmen. Für alle Komposite wurde in der ruhenden Schmelze ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Prozesszeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration festgestellt. Dieser Anstieg konnte mit dem Agglomerationsmodell beschrieben werden.

In der gescherten Schmelze stellen sich bei konstanter Schergeschwindigkeit stationäre Zustände ein, für die die elektrische Leitfähigkeit zeitlich konstant ist. Diese Zustände konnten mit einem Gleichgewicht zwischen Aufbau und Zerstörung von Agglomeraten im Scherfeld erklärt werden. Die unter definierten Bedingungen ermittelten stationären elektrischen Leitfähigkeiten und Viskositäten ermöglichten einen Vergleich der Füllstoffsysteme untereinander. Der Verlauf der ermittelten stationären Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration entspricht dem typischen Verhalten von perkolierenden Füllstoffsystemen, deren Perkolkationskonzentrationen in der Schmelze sich von denen im Festkörper deutlich unterscheiden. Der Einfluss der Füllstoffgeometrie ist auch hier signifikant.

Die plättchenförmigen GNP zeigten einen sehr langsamen Aufbau des elektrischen Netzwerks und eine vergleichsweise hohe Perkolkationskonzentration. Zur Untersuchung dieses Phänomens wurde die anisotrope elektrische Leitfähigkeit des GNP-Komposits während der Scherdeformation und in der ruhenden Schmelze bestimmt. Hierzu wurde für den rheoelektrischen Messaufbau eine neue Messgeometrie entwickelt. Es zeigt sich, dass die elektrische Leitfähigkeit eines GNP-Komposits parallel zur Scherrichtung die Leitfähigkeit senkrecht zur Scherrichtung um mehrere Größenordnungen übersteigt. Diese Anisotropie wurde mit einer Ausrichtung der Plättchen im Präparationsprozess erklärt. Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung konnte diese Vermutung nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Kompositen mit nur einer leitfähigen Füllstoffkomponente sind Voraussetzung für die Vorhersage der Eigenschaften von Kompositen mit kombinierten Füllstoffsystemen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf einem Komposit mit einem kombinierten Füllstoffsystem aus CNT und Rußen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Konzentrationen der beiden Füllstoffe. Mit Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops im Ladungs-kontrastmodus wurden Hinweise auf die Existenz eines kombinierten Leitungsnetzwerks beider Füllstoffe gefunden.

Der kontinuierliche Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Prozesszeit in der ruhenden Schmelze kann für dieses kombinierte Füllstoffsystem mithilfe des Agglomerationsmodells mit einer einzigen kinetischen Konstante angepasst werden. Daher ist der Anstieg einem einzelnen Prozess für den Aufbau des kombinierten Füllstoffnetzwerks zuordenbar. Dies unterstützt die Vermutung, dass ein kombiniertes Füllstoffnetzwerk der beiden Füllstoffe vorliegt. Bei Experimenten unter Scherdeformationen wurden für die elektrische Leitfähigkeit und die transiente Viskosität stationäre Werte bestimmt. Wie auch bei Einzelfüllstoffsystemen kann dies im Agglomerationsmodell mit dem Gleichgewicht zwischen scherinduziertem Aufbau und der Zerstörung von Agglomeraten erklärt werden. Zudem konnten Vorteile bei Einsatz kombinierter Füllstoffsysteme aufgezeigt werden. So ist bei Verwendung kombinierter CNT/Ruß-Komposite, im Verhältnis von 50/50 mit einer Gesamtfüllstoffkonzentration von 3 Ma.%, die elektrische Leitfähigkeit gleich der des reinen leitfähigen CNT-Komposits, die Viskosität ist jedoch um die Hälfte geringer.

Weiterhin wurden Komposite mit einer Füllstoffkombination aus GNP und Ruß untersucht. Hier zeigt sich, dass die anisotrope Leitfähigkeit, die durch die orientierte GNP verursacht wird, auch im kombinierten System erhalten bleibt. In der ruhenden Schmelze verschwindet die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit jedoch mit zunehmender Zeit, da vermutlich die Rußaggregate die orientierten Plättchen verbinden. Ein elektronenmikroskopischer Nachweis dieser Vermutung war jedoch bislang nicht möglich. In weiteren Messungen wurden isolierende organische Füllstoffe (Glaskugeln und Glasfasern) mit leitfähigen Füllstoffen kombiniert. Verglichen mit Kompositen ohne isolierende Komponente ist bei gleichem Anteil des leitfähigen Füllstoffs, ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bereits bei geringeren Konzentrationen und ein schnellerer Aufbau der Leitfähigkeit in der ruhenden Schmelze beobachtbar. Dies ist maßgeblich auf das verringerte effektive Volumen, welches dem leitfähigen Füllstoff in der Polymermatrix zur Verfügung steht, zurückzuführen.

Zur Vorhersage der Eigenschaften kombinierter Füllstoffsysteme wurde anhand von Modellen aus der *effektiven Medium-Theorie* und der *ausgeschlossenen Volumen-Theorie* getestet. Dabei wurden für die Analyse stationäre Werte der elektrischen Leitfähigkeit und der Viskosität verwendet. Die konzentrationsabhängige elektrische Leitfähigkeit des Komposits mit dem kombinierten CNT/Ruß-Füllstoffsystem lag dabei innerhalb der Grenzen, die sich aus der *effektiven Medium-Theorie* ergeben. Die Perkolkationskonzentrationen dieser Komposite stimmen, im Rahmen der experimentellen Fehler, mit den theoretischen Vorhersagen überein, unter der Bedingung, dass zur Berechnung Werte aus definierten und vergleichbaren Zuständen verwendet werden.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit aufgezeigt, welche Gemeinsamkeiten kohlenstoffbasierte Füllstoffsysteme in Hinblick auf ihren Einfluss auf die elektrischen und rheologischen Eigenschaften von Polymerkompositen besitzen. Gleichzeitig wurde gezeigt, welche Unterschiede sich durch eine unterschiedliche Geometrie der Füllstoffe ergeben. Zudem war es möglich, die Eigenschaften der Füllstoffsysteme mithilfe des Agglomerationsmodells zu beschreiben und Vorhersagen für kombinierte Füllstoffsysteme zu treffen.

I. Literaturverzeichnis

- [1] Sun Y, Bao HD, Guo ZX, and Yu J. "Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites", *Macromolecules* 2009;42(1):459-463.
- [2] Sumfleth J. "Rheological and electrical characterisation of single- and multi-filler polymer nanocomposites", Dissertation Rheological and electrical characterisation of single- and multi-filler polymer nanocomposites. TU Hamburg-Harburg 2010.
- [3] Sumfleth J, Adroher XC, and Schulte K. "Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black", *Journal of Materials Science* 2009;44(12):3241-3247.
- [4] Sumfleth J, Buschhorn ST, and Schulte K. "Comparison of rheological and electrical percolation phenomena in carbon black and carbon nanotube filled epoxy polymers", *Journal of Materials Science* 2011;46(3):659-669.
- [5] Socher R, Krause B, Hermasch S, Wursche R, and Pötschke P. "Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black", *Composites Science and Technology* 2011;71(8):1053-1059.
- [6] Li J, Wong PS, and Kim JK. "Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets", *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2008;483-84:660-663.
- [7] Ma PC, Liu MY, Zhang H, Wang SQ, Wang R, Wang K, Wong YK, Tang BZ, Hong SH, Paik KW, and Kim JK. "Enhanced Electrical Conductivity of Nanocomposites Containing Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black", *Acs Applied Materials & Interfaces* 2009;1(5):1090-1096.
- [8] Inam F, Wong DY, Kuwata M, and Peijs T. "Multiscale Hybrid Micro-Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Carbon Fibers", *Journal of Nanomaterials* 2010.
- [9] Khan U, O'Connor I, Gun'ko YK, and Coleman JN. "The preparation of hybrid films of carbon nanotubes and nano-graphite/graphene with excellent mechanical and electrical properties", *Carbon* 2010;48(10):2825-2830.
- [10] Fang Y, Zhao J, Zha J-W, Wang D-R, and Dang Z-M. "Improved stability of volume resistivity in carbon black/ethylene-vinyl acetate copolymer composites by employing multi-walled carbon nanotubes as second filler", *Polymer* 2012;53(21):4871-4878.
- [11] Xu P, Loomis J, King B, and Panchapakesan B. "Synergy among binary (MWNT, SLG) nanocarbons in polymer nano-composites: a Raman study", *Nanotechnology* 2012;23(31).
- [12] Zhang SM, Lin L, Deng H, Gao X, Bilotti E, Peijs T, Zhang Q, and Fu Q. "Dynamic percolation in highly oriented conductive networks formed with different carbon nanofillers", *Colloid and Polymer Science* 2012;290(14):1393-1401.
- [13] Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, and Lellinger D. "Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts", *Polymer* 2008;49(4):974-984.
- [14] Flory PJ. "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation", *Journal of the American Chemical Society* 1941;63(11):3083-3090.
- [15] Stockmayer WH. "Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers", *The Journal of Chemical Physics* 1943;11(2):45-55.
- [16] Sahimi M. "Critical Exponents and Thresholds for Percolation and Conduction", *Lecture Notes in Mathematics* 1983;1035:314-346.
- [17] Stauffer D and Aharony A. "Introduction to percolation theory", Taylor and Francis, 1994.
- [18] Bunde A and Havlin S. "Fractals and disordered systems", Springer-Verlag New York, Inc., 1991.
- [19] Stauffer D. "Scaling Theory of Percolation Clusters", *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* 1979;54(1):1-74.
- [20] Scher H and Zallen R. "Critical Density in Percolation Processes", *The Journal of Chemical Physics* 1970;53(9):3759-3761.
- [21] Balberg I and Binenbaum N. "Scher and Zallen criterion: Applicability to composite systems", *Physical Review B* 1987;35(16):8749-8752.
- [22] Pike G and Seager C. "Percolation and conductivity: A computer study. I", *Physical review B* 1974;10(4):1421.
- [23] De Gennes PG. "Scaling concepts in polymer physics", Cornell university press, 1979.

-
- [24] Last BJ and Thouless DJ. "Percolation Theory and Electrical Conductivity", Physical Review Letters 1971;27(25):1719-&.
- [25] Fournier J, Boiteux G, Seytre G, and Marichy G. "Percolation network of polypyrrole in conducting polymer composites", Synthetic metals 1997;84(1):839-840.
- [26] Straley JP. "Critical Exponents for Conductivity of Random Resistor Lattices", Physical Review B 1977;15(12):5733-5737.
- [27] Kirkpatr.S. "Percolation and Conduction", Reviews of Modern Physics 1973;45(4):574-588.
- [28] Ben-Avraham D and Havlin S. "Diffusion and reactions in fractals and disordered systems", Cambridge University Press Cambridge, 2000.
- [29] Kremer F and Schonhals A. "Broadband dielectric spectroscopy", Springer Verlag, 2003.
- [30] Wilkinson D, Langer J, and Sen PN. "Enhancement of the dielectric constant near a percolation threshold", Physical Review B 1983;28(2):1081.
- [31] Kaufman S, Slichter WP, and Davis DD. "Nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions", Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics 1971;9(5):829-839.
- [32] Papon A, Montes H, Hanafi M, Lequeux F, Guy L, and Saalwächter K. "Glass-Transition Temperature Gradient in Nanocomposites: Evidence from Nuclear Magnetic Resonance and Differential Scanning Calorimetry", Physical Review Letters 2012;108(6):065702.
- [33] Heinrich G and Klüppel H. "The role of polymer-filler interphase in reinforcement of elastomers", Kautschuk Gummi Kunststoffe 2004;57(9):452-454.
- [34] Fritzsche J and Klüppel M. "Structural dynamics and interfacial properties of filler-reinforced elastomers", Journal of Physics-Condensed Matter 2011;23(3).
- [35] Simmons JG. "Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", Journal of Applied Physics 1963;34(9):2581-2590.
- [36] Simmons JG. "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", Journal of Applied Physics 1963;34(6):1793-1803.
- [37] Davies DK. "Charge generation on dielectric surfaces", Journal of Physics D: Applied Physics 1969;2(11):1533.
- [38] Barton J. "Dielectric relaxation of some ternary alkali-alkaline earth-silicate glasses", Verres Refract 1966;20(5):328-335.
- [39] Nakajima T. "1971 Annual Report, Conference on Electric Insulation and Dielectric Phenomena", 1972 p. 168.
- [40] Namikawa H. "Characterization of the diffusion process in oxide glasses based on the correlation between electric conduction and dielectric relaxation", Journal of Non-Crystalline Solids 1975;18(2):173-195.
- [41] Jonscher AK. "The universal dielectric response", Nature 1977;267:673-679.
- [42] Almond D, Duncan G, and West A. "The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity", Solid State Ionics 1983;8(2):159-164.
- [43] Balberg I, Anderson CH, Alexander S, and Wagner N. "Excluded Volume and Its Relation to the Onset of Percolation", Physical Review B 1984;30(7):3933-3943.
- [44] Balberg I, Binenbaum N, and Wagner N. "Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System", Physical Review Letters 1984;52(17):1465-1468.
- [45] Celzard A, McRae E, Deleuze C, Dufort M, Furdin G, and Maréché J. "Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler", Physical Review B 1996;53(10):6209.
- [46] Charlaix E. "Percolation threshold of a random array of discs: a numerical simulation", Journal of Physics A: Mathematical and General 1986;19(9):L533.
- [47] Grest GS, Webman I, Safran SA, and Bug ALR. "Dynamic percolation in microemulsions", Physical Review A 1986;33(4):2842-2845.
- [48] Schueler R, Petermann J, Schulte K, and Wentzel H-P. "Percolation in carbon black filled epoxy resin", Macromolecular Symposia 1996;104(1):261-268.
- [49] Schueler R, Petermann J, Schulte K, and Wentzel HP. "Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin", Journal of Applied Polymer Science 1997;63(13):1741-1746.
- [50] Klüppel M, Schuster RH, and Heinrich G. "Structure and properties of reinforcing fractal filler networks in elastomers", Rubber chemistry and technology 1997;70(2):243-255.
- [51] Kharchenko SB, Douglas JF, Obrzut J, Grulke EA, and Migler KB. "Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials", Nature Materials 2004;3(8):564-568.
-

-
- [52] Heinrich G and Klüppel M. "Recent advances in the theory of filler networking in elastomers", Filled Elastomers Drug Delivery Systems 2002;160:1-44.
- [53] Klüppel M and Heinrich G. "Fractal structures in carbon black reinforced rubbers", Rubber Chemistry and Technology 1995;68(4):623-651.
- [54] Einstein A. "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", Annalen der physik 1905;322(8):549-560.
- [55] Bug ALR, Safran SA, Grest GS, and Webman I. "Do Interactions Raise or Lower a Percolation Threshold?", Physical Review Letters 1985;55(18):1896-1899.
- [56] Girifalco L, Hodak M, and Lee RS. "Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential", Physical Review B 2000;62(19):13104.
- [57] Einstein A. "Eine neue bestimmung der moleküldimensionen", Annalen der Physik 1906;324(2):289-306.
- [58] Saffman P and Delbrück M. "Brownian motion in biological membranes", Proceedings of the National Academy of Sciences 1975;72(8):3111-3113.
- [59] Koenig SH. "Brownian motion of an ellipsoid. A correction to Perrin's results", Biopolymers 1975;14(11):2421-2423.
- [60] Perrin F. "Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (II). Rotation libre et dépolariation des fluorescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoïdales", J. phys. radium 1936;7(1):1-11.
- [61] Perrin F. "Mouvement brownien d'un ellipsoïde-I. Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales", J. phys. radium 1934;5(10):497-511.
- [62] Tirado MM and de La Torre JG. "Rotational dynamics of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders", The Journal of Chemical Physics 1980;73(4):1986.
- [63] Tirado MM and de La Torre JG. "Translational friction coefficients of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders", The Journal of Chemical Physics 1979;71(6):2581.
- [64] Alig I, Skipa T, Engel M, Lellinger D, Pegel S, and Pötschke P. "Electrical conductivity recovery in carbon nanotube-polymer composites after transient shear", physica status solidi (b) 2007;244(11):4223-4226.
- [65] Alig I, Skipa T, Lellinger D, and Pötschke P. "Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy", Polymer 2008;49(16):3524-3532.
- [66] Engel M. "Kombination von Leitfähigkeitsspektroskopie und mechanischen Experimenten an Carbon-Nanotubes in einer Polymermatrix", Diplomarbeit, DKI und TU Darmstadt 2006.
- [67] Alig I, Pötschke P, Lellinger D, Skipa T, Pegel S, Kasaliwal GR, and Villmow T. "Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts", Polymer 2012;53(1):4-28.
- [68] Skipa T, Lellinger D, Böhm W, Saphiannikova M, and Alig I. "Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: Interplay between build-up and destruction of agglomerates", Polymer 2010;51(1):201-210.
- [69] Heinrich G, Costa FR, Abdel-Goad M, Wagenknecht U, Lauke B, Hartel V, Tschimmel J, Kluppel M, and Svistkov AL. "Structural kinetics in filled elastomers and PE/LDH composites", Kautschuk Gummi Kunststoffe 2005;58(4):163-167.
- [70] Böhm GGA and Nguyen MN. "Flocculation of carbon black in filled rubber compounds. I. Flocculation occurring in unvulcanized compounds during annealing at elevated temperatures", Journal of Applied Polymer Science 1995;55(7):1041-1050.
- [71] McLachlan DS, Blaszkiewicz M, and Newnham RE. "Electrical Resistivity of Composites", Journal of the American Ceramic Society 1990;73(8):2187-2203.
- [72] Almond DP and Bowen CR. "Anomalous power law dispersions in ac conductivity and permittivity shown to be characteristics of microstructural electrical networks", Physical Review Letters 2004;92(15).
- [73] Andrews R, Jacques D, Qian D, and Dickey EC. "Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures", Carbon 2001;39(11):1681-1687.
- [74] Pötschke P, Dudkin SM, and Alig I. "Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate - multiwalled carbon nanotube composites", Polymer 2003;44(17):5023-5030.
- [75] Alig I, Skipa T, Lellinger D, Bierdel M, and Meyer H. "Dynamic percolation of carbon nanotube agglomerates in a polymer matrix: comparison of different model approaches", physica status solidi (b) 2008;245(10):2264-2267.

-
- [76] Bruggeman DAG. "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen", *Annalen Der Physik* 1935;416(7):636-664.
- [77] Wang M and Pan N. "Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials", *Materials Science & Engineering R-Reports* 2008;63(1):1-30.
- [78] Garnett JCM. "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 1904;203(359-371):385-420.
- [79] Landauer R. "The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures", *Journal of Applied Physics* 1952;23(7):779-784.
- [80] Hashin Z and Shtrikman S. "A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials", *Journal of Applied Physics* 1962;33(10):3125-3131.
- [81] Hashin Z and Shtrikman S. "A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behaviour of Multiphase Materials", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1963;11(2):127-140.
- [82] Hashin Z. "Assessment of the Self Consistent Scheme Approximation: Conductivity of Particulate Composites", *Journal of Composite Materials* 1968;2(3):284-300.
- [83] Tinga WR, Voss WAG, and Blossey DF. "Generalized Approach to Multiphase Dielectric Mixture Theory", *Journal of Applied Physics* 1973;44(9):3897-3902.
- [84] Rahatekar SS, Shaffer MSP, and Elliott JA. "Modelling percolation in fibre and sphere mixtures: Routes to more efficient network formation", *Composites Science and Technology* 2010;70(2):356-362.
- [85] Ferry JD. "Viscoelastic properties of polymers", Wiley New York, 1980.
- [86] Vilgis TA, Heinrich G, and Klüppel M. "Reinforcement of polymer nano-composites: theory, experiments and applications", Cambridge University Press, 2009.
- [87] Strobl G. "The Physics of Polymers: Concepts for understanding their structures and behaviour", Springer, 1997.
- [88] Ahmed S and Jones FR. "A review of particulate reinforcement theories for polymer composites", *Journal of Materials Science* 1990;25(12):4933-4942.
- [89] Mooney M. "The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles", *Journal of Colloid Science* 1951;6(2):162-170.
- [90] Brodnyan JG. "The concentration dependence of the Newtonian viscosity of prolate ellipsoids", *Journal of Rheology* 1959;3:61.
- [91] Cox W and Merz E. "Correlation of dynamic and steady flow viscosities", *Journal of Polymer Science* 1958;28(118):619-622.
- [92] Shenoy AV. "Rheology of filled polymer systems", Springer, 1999.
- [93] Obrzut J, Douglas JF, Kharchenko SB, and Migler KB. "Shear-induced conductor-insulator transition in melt-mixed polypropylene-carbon nanotube dispersions", *Physical Review B* 2007;76(19).
- [94] Bormuth A. "Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in Polymerkompositen", Diplomarbeit, TU Darmstadt 2008.
- [95] Skipa T, Lellinger D, Saphiannikova M, and Alig I. "Shear-stimulated formation of multi-wall carbon nanotube networks in polymer melts", *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 2009;246(11-12):2453-2456.
- [96] Finnie P, Kaminska K, Homma Y, Austing DG, and Lefebvre J. "Charge contrast imaging of suspended nanotubes by scanning electron microscopy", *Nanotechnology* 2008;19(33).
- [97] Watt GR, Griffin BJ, and Kinny PD. "Charge contrast imaging of geological materials in the environmental scanning electron microscope", *American Mineralogist* 2000;85(11-12):1784-1794.
- [98] Chang L, Friedrich K, Ye L, and Toro P. "Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites", *Journal of Materials Science* 2009;44(15):4003-4012.
- [99] Kim CJ. Grafted polymers on spherical nanoparticles in solution and in polymer melts. Dissertation, TU Darmstadt, 2014.
- [100] Khanef M. Polymers in aligned carbon nanotube arrays. Dissertation, TU Darmstadt, 2013.
- [101] Owen J. "Ionic conductivity", *Comprehensive Polymer Science* 1989;2.
- [102] Wurm A. Das Verhältnis von irreversiblen und reversiblen Prozessen während des Kristallisierens und Schmelzens von Polymeren. Dissertation, Universität Rostock, 2001.
-

-
- [103] Bauhofer W and Kovacs JZ. "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites", *Composites Science and Technology* 2009;69(10):1486-1498.
- [104] Logakis E, Pissis P, Pospiech D, Korwitz A, Krause B, Reuter U, and Pötschke P. "Low electrical percolation threshold in poly (ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites", *European Polymer Journal* 2010;46(5):928-936.
- [105] Iijima S. "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature* 1991;354(6348):56-58.
- [106] Radushkevich L and Lukyanovich V. "About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate", *J. Phys. Chem.(Moscow)* 1952;26:88-95.
- [107] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, and Eklund PC. "Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications", Academic press, 1996.
- [108] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, and Dresselhaus M. "Electronic structure of chiral graphene tubules", *Applied Physics Letters* 1992;60:2204.
- [109] Bourlon B, Miko C, Forro L, Glatli D, and Bachtold A. "Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes", *Physical review letters* 2004;93(17):176806.
- [110] Collins P and Avouris P. "Multishell conduction in multiwalled carbon nanotubes", *Applied Physics A* 2002;74(3):329-332.
- [111] Treacy MMJ, Ebbesen TW, and Gibson JM. "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature* 1996;381(6584):678-680.
- [112] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, and Thio T. "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes", *Nature* 1996;382(6586):54-56.
- [113] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, and Gun'ko YK. "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites", *Carbon* 2006;44(9):1624-1652.
- [114] Xie S, Li W, Pan Z, Chang B, and Sun L. "Mechanical and physical properties on carbon nanotube", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2000;61(7):1153-1158.
- [115] Thostenson ET, Ren Z, and Chou T-W. "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites science and technology* 2001;61(13):1899-1912.
- [116] Terrones M. "Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes", *Annual review of materials research* 2003;33(1):419-501.
- [117] "Datasheet Nanocyl NC 7000, Edition 2009-03-10 V05. Sambreville: Belgium", 2009.
- [118] Donnet J-B and Bansal RC. "Carbon black: science and technology", CRC Press, 1993.
- [119] Brunauer S, Emmett PH, and Teller E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society* 1938;60(2):309-319.
- [120] Zhu W, Miser DE, Geoffrey Chan W, and Hajaligol MR. "HRTEM investigation of some commercially available furnace carbon blacks", *Carbon* 2004;42(8-9):1841-1845.
- [121] Kastner A. Dielektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere. Dissertation, TU Darmstadt, 2002.
- [122] Geim AK and Novoselov KS. "The rise of graphene", *Nature materials* 2007;6(3):183-191.
- [123] Novoselov K, Geim AK, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, Dubonos S, and Firsov A. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *nature* 2005;438(7065):197-200.
- [124] Morozov S, Novoselov K, Katsnelson M, Schedin F, Elias D, Jaszczak J, and Geim A. "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer", *Physical Review Letters* 2008;100(1):016602.
- [125] Dreyer DR and Bielawski CW. "Carbocatalysis: heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry", *Chemical Science* 2011;2(7):1233-1240.
- [126] Dua V, Surwade SP, Ammu S, Agnihotra SR, Jain S, Roberts KE, Park S, Ruoff RS, and Manohar SK. "All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide", *Angewandte Chemie International Edition* 2010;49(12):2154-2157.
- [127] Scheuermann GM, Rumi L, Steurer P, Bannwarth W, and Mülhaupt R. "Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction", *Journal of the American Chemical Society* 2009;131(23):8262-8270.
- [128] Land T, Michely T, Behm R, Hemminger J, and Comsa G. "STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt (111) by hydrocarbon decomposition", *Surface Science* 1992;264(3):261-270.
- [129] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, and Firsov AA. "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science* 2004;306(5696):666-669.

-
- [130] Coraux J, Engler M, Busse C, Wall D, Buckanie N, Zu Heringdorf F-JM, Van Gastel R, Poelsema B, and Michely T. "Growth of graphene on Ir (111)", New Journal of Physics 2009;11(2):023006.
- [131] Nagashima A, Tejima N, Gamou Y, Kawai T, and Oshima C. "Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni (111) surface", Physical Review B 1995;51(7):4606.
- [132] Forbeaux I, Themlin J-M, and Debever J-M. "Heteroepitaxial graphite on 6 H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure", Physical Review B 1998;58(24):16396.
- [133] Van Bommel A, Crombeen J, and Van Tooren A. "LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface", Surface Science 1975;48(2):463-472.
- [134] Chen L, Hernandez Y, Feng X, and Müllen K. "From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis", Angewandte Chemie International Edition 2012;51(31):7640-7654.
- [135] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen AP, Saleh M, Feng X, Müllen K, and Fasel R. "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons", Nature 2010;466(7305):470-473.
- [136] Choucair M, Thordarson P, and Stride JA. "Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication", Nat Nano 2009;4(1):30-33.
- [137] Hummers Jr WS and Offeman RE. "Preparation of graphitic oxide", Journal of the American Chemical Society 1958;80(6):1339-1339.
- [138] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, and Ruoff RS. "The chemistry of graphene oxide", Chemical Society Reviews 2010;39(1):228-240.
- [139] Park S and Ruoff RS. "Chemical methods for the production of graphenes", Nature nanotechnology 2009;4(4):217-224.
- [140] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, and Ruoff RS. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", Advanced materials 2010;22(35):3906-3924.
- [141] Boehm HP and Scholz W. "Der Verpuffungspunkt des Graphitoxids", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1965;335(1-2):74-79.
- [142] Partoens B and Peeters FM. "From graphene to graphite: Electronic structure around the K point", Physical Review B 2006;74(7):075404.
- [143] Novoselov K, Geim AK, Morozov S, Jiang D, Grigorieva MKI, Dubonos S, and Firsov A. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", nature 2005;438(7065):197-200.
- [144] "xGnP Graphene Nanoplatelets Grade M Datasheet, xGScience, Lansing", 2010.
- [145] K. Hilarius DL, I. Alig, T. Villmow, S. Pegel, P. Pötschke. "Abschlussbericht AIF Projekt (336 ZBG): Neue leitfähige polymere Hybridmaterialien mit kohlenstoffbasierte Füllstoffen: Materialentwicklung und optimierter Spritzguss", 2012.
- [146] Krause B, Bolcit R, and Pötschke P. "A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing", Carbon 2011;49(4):1243-1247.
- [147] Kim SH, Mulholland GW, and Zachariah MR. "Density measurement of size selected multiwalled carbon nanotubes by mobility-mass characterization", Carbon 2009;47(5):1297-1302.
- [148] Donnet J-B, Voet A, and Donnet J-B. "Carbon black: physics, chemistry, and elastomer reinforcement", M. Dekker New York, 1976.
- [149] de Gennes PG. "Granular matter: a tentative view", Reviews of Modern Physics 1999;71(2):S374-S382.
- [150] Havriliak S and Negami S. "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers", Polymer 1967;8:161-210.
- [151] Dyre JC and Schröder TB. "Universality of ac conduction in disordered solids", Reviews of Modern Physics 2000;72(3):873.
- [152] Vogel H. "Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten", Phys. Z 1921;22(645):645-646.
- [153] Fulcher GS. "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses", Journal of the American Ceramic Society 1925;8(6):339-355.
- [154] Tammann G and Hesse W. "Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 1926;156(1):245-257.
- [155] Pratt GJ and Smith MJA. "Dielectric Response of Commercial Polycarbonate", British Polymer Journal 1986;18(2):105-111.

-
- [156] Aoki Y and Brittain JO. "Isothermal and nonisothermal dielectric relaxation studies on polycarbonate", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1976;14(7):1297-1304.
- [157] Wipf R. Einfluss von Polymeren auf Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, untersucht mit dielektrischer Spektroskopie. Institut für Festkörperphysik: TU Darmstadt, 2010.
- [158] Weth M, Mathias J, Emmerling A, Kuhn J, and Fricke J. "The structure of carbon blacks measured with (Ultra)-Small Angle X-ray Scattering", *Journal of Porous Materials* 2001;8(4):319-325.
- [159] Janzen J. "On the critical conductive filler loading in antistatic composites", *Journal of Applied Physics* 1975;46(2):966-969.
- [160] Kim H, Abdala AA, and Macosko CW. "Graphene/polymer nanocomposites", *Macromolecules* 2010;43(16):6515-6530.
- [161] Via MD, King JA, Keith JM, and Bogucki GR. "Electrical conductivity modeling of carbon black/polycarbonate, carbon nanotube/polycarbonate, and exfoliated graphite nanoplatelet/polycarbonate composites", *Journal of Applied Polymer Science* 2012;124(1):182-189.
- [162] Yoonessi M and Gaier JR. "Highly Conductive Multifunctional Graphene Polycarbonate Nanocomposites", *Acs Nano* 2010;4(12):7211-7220.
- [163] Kim H and Macosko CW. "Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites", *Polymer* 2009;50(15):3797-3809.
- [164] Kalaitzidou K, Fukushima H, and Drzal LT. "Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets", *Carbon* 2007;45(7):1446-1452.
- [165] McLachlan D and Heaney MB. "Complex ac conductivity of a carbon black composite as a function of frequency, composition, and temperature", *Physical Review B* 1999;60(18):12746.
- [166] Alig I, Lellinger D, Engel M, Skipa T, and Pötschke P. "Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: In-line experiments", *Polymer* 2008;49(7):1902-1909.
- [167] Hilarius K. Entwicklung und Charakterisierung von piezoresistiven Polymerschichten. Master-Thesis, TU Darmstadt, 2011.
- [168] Letwimolnun W, Vergnes B, Ausias G, and Carreau PJ. "Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 2007;141(2-3):167-179.
- [169] Saphiannikova M, Skipa T, Lellinger D, Alig I, and Heinrich G. "Superposition approach for description of electrical conductivity in sheared MWNT/polycarbonate melts", *Express Polym Lett* 2012;6(6):438-453.
- [170] Richter S, Saphiannikova M, Jehnichen D, Bierdel M, and Heinrich G. "Experimental and theoretical studies of agglomeration effects in multi-walled carbon nanotube-polycarbonate melts", *Express Polym Lett* 2009;3(12):753-768.
- [171] Costa F, Saphiannikova M, Wagenknecht U, and Heinrich G. "Layered Double Hydroxide Based Polymer Nanocomposites". *Wax Crystal Control · Nanocomposites · Stimuli-Responsive Polymers*, vol. 210: Springer Berlin Heidelberg, 2008. pp. 101-168.
- [172] Wagner M. "Analysis of time-dependent non-linear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt", *Rheologica Acta* 1976;15(2):136-142.
- [173] Kroon M. Structure and formation of a gel of colloidal disks. University of Amstrdam, 1998. pp. 160.
- [174] Abbasi S, Carreau PJ, and Derdouri A. "Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties", *Polymer* 2010;51(4):922-935.
- [175] Larson RG. "The structure and rheology of complex fluids".
- [176] Reddy NK. "Suspensions and Gels Composed of Non-Spherical Nanoparticles: Rheology and Scattering (Suspensies en gels opgebouwd uit niet-sferische nanodeeltjes: Reologie en lichtverstrooiing)", status: published 2011.
- [177] Ren J and Krishnamoorti R. "Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites", *Macromolecules* 2003;36(12):4443-4451.
- [178] Munson-McGee SH. "Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network", *Physical Review B* 1991;43(4):3331.
- [179] Veerman J and Frenkel D. "Phase behavior of disklike hard-core mesogens", *Physical Review A* 1992;45(8):5632.

-
- [180] van der Kooij FM, Kassapidou K, and Lekkerkerker HN. "*Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles*", *Nature* 2000;406(6798):868-871.
- [181] Louis A, Bolhuis P, Meijer E, and Hansen J. "*Polymer induced depletion potentials in polymer-colloid mixtures*", *The Journal of chemical physics* 2002;117(4):1893-1907.
- [182] Bleha T and Cifra P. "*Polymer-induced depletion interaction between weakly attractive plates*", *Langmuir* 2004;20(3):764-770.
- [183] "*Datenblatt Spherriglas 5000, Potters Europe, Ref: 3-03-006-3-01*".
- [184] Chandrasekaran S, Faiella G, Prado LASA, Tölle F, Mülhaupt R, and Schulte K. "*Thermally reduced graphene oxide acting as a trap for multiwall carbon nanotubes in bi-filler epoxy composites*", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2013;49(0):51-57.
- [185] Hilarius K, Lellinger D, Alig I, Villmow T, Pegel S, and Pötschke P. "*Influence of shear deformation on the electrical and rheological properties of combined filler networks in polymer melts: Carbon nanotubes and carbon black in polycarbonate*", *Polymer* 2013;54(21):5865-5874.
- [186] Karasek L, Meissner B, Asai S, and Sumita M. "*Percolation concept: polymer-filler gel formation, electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubbers*", *Polymer journal* 1996;28(2):121-126.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, ohne die diese Arbeit und die Zeit der Anfertigung im Deutschen Kunststoff-Institut und im Fraunhofer LBF nicht so eine schöne und angenehme Zeit geworden wäre.

- Zuerst möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Ingo Alig bedanken, der mich über die letzten Jahre, als Bachelorstudent, Masterstudent und während der Promotion immer gut betreut hat. Der Freiraum bei der Umsetzung neuer Ideen und Themen, hilfreiche Diskussionen und Interpretationen haben diese Arbeit erst ermöglicht.
- Ich danke Herrn Prof. Dr. Bernd Stühn für die Übernahme des Koreferats und Herrn Björn Kuttich für die Messungen an der Kleinwinkelröntgenstreuanlage.
- Ein besonderer Dank gilt Dr. Dirk Lellinger, der mir als Ideengeber und Ratgeber auf wissenschaftlicher und technischer Seite immer weiterhelfen konnte. Ohne die zahlreichen Hilfestellungen und sein offenes Ohr wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.
- Ich möchte unseren Projektpartnern vom Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden für die hervorragende Zusammenarbeit danken. Viele der Ergebnisse sind in der langjährigen Kooperation entstanden. Ohne die vielen und gründlichen Arbeiten zur Optimierung der Herstellung der Komposite und die Möglichkeit meine umfangreichen Probenwünsche umzusetzen, wäre ich nicht so weit gekommen. Dabei möchte ich besonders Frau Dr.-Ing. Pötschke, Dr. Tobias Villmow, Dr. Sven Pegel und Dr. Michael Müller danken, sowie Michaela Heber für die TEM- und REM-Messungen.
- Zudem möchte ich Dr. Martin Engel, Dr. André Bormuth und Dr. Tetyana Skipa und Wolfgang Böhm vom ehemaligen DKI danken, deren Beiträge zu den physikalischen Modellen, der technischen Entwicklung der Messgeräte und der Interpretation der Ergebnisse mir sehr geholfen haben.
- Der größte Dank geht an meine Kollegen, die mich während der langen Zeit am DKI und am LBF unterstützt haben. Die gute Arbeitsatmosphäre und die diversen Aktivitäten werden mir in Erinnerung bleiben. Besonders zu erwähnen sind Matthias Grönewald und Maike Bargmann, sowie Alexander Ohneiser, Torsten Finnberg und Kristin Müller und alle anderen Kollegen, die mir an vielen Stellen weitergeholfen haben.
- Zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin und meiner Familie bedanken, die mich über die gesamte Zeit des Studiums unterstützt haben, sowohl auf finanzieller Seite, als auch in den schweren Stunden an denen die Lust auch einmal auf sich warten ließ. Vielen Dank an euch!

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Konrad Volker Hilarius

Geburtsdatum: 27.11.1985

Geburtsort: Jena, Thüringen

Familienstand: ledig

Ausbildung:

1998 – 2005	Max-Planck Gymnasium in Groß-Umstadt
2005 – 2008	Studium der Physik im Fachbereich Physik der TU Darmstadt Bachelor-Thesis am Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt Abschluss B. Sc.
2008 – 2010	Studium der Physik im Fachbereich Physik der TU Darmstadt Master-Thesis am Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt Abschluss M. Sc.
2010 – 2014	Promotionsstudium an der TU Darmstadt im Fachbereich Physik in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF und dem Deutschen Kunststoff-Institut DKI

Publikationen

Inhalte dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

K. Hilarius, D. Lellinger, I. Alig, T. Villmow, S. Pegel, P. Pötschke, *“Influence of shear deformation on the electrical and rheological properties of combined filler networks in polymer melts: Carbon nanotubes and carbon black in polycarbonate”*, *Polymer* (2013);54(21):5865-5874, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08>

K. Hilarius, D. Lellinger, I. Alig, T. Villmow, S. Pegel, P. Pötschke; Abschlussbericht IGF-Projekt 336ZBG „*Neue leitfähige polymere Hybridmaterialien mit kohlenstoffbasierten Füllstoffen: Materialentwicklung und optimierter Spritzguss*“ (2012)

I. Anhang

i. Lösungen der Differentialgleichungen des Agglomerationsmodell

Zur Anpassung des Verlaufs der Leitfähigkeit mit dem Agglomerationsmodell wurden die Lösungen der Differentialgleichungen des Agglomerationsmodells verwendet (siehe Abschnitt 2.1.7). Für den Aufbau in der ruhenden Schmelze ist die Differentialgleichung n -ter Ordnung:

$$\frac{dp_A(t)}{dt} = k_0(p_{A,\infty} - p_A(t))^n \quad (5.1)$$

Die Lösung für $n = 1$ lässt sich durch Substitution von $z = p_{A,\infty} - p_A(t)$ und Trennung der Variablen lösen und ergibt sich zu:

$$p_A(t) = p_{A,\infty} - e^{-k_0 t}(p_{A,\infty} - p_{A,0}) \quad (5.2)$$

Die 1. Ordnung entspricht einer Reaktionskinetik erster Ordnung des Typs $A \rightarrow B$, die beispielsweise die Anlagerung von einzelnen Partikeln an vorhandene große Agglomerate beschreibt.

Die Lösung für $n > 1$ ergibt sich ebenfalls durch Substitution und Trennung der Variablen:

$$p_A(t) = p_{A,\infty} - \left((p_{A,\infty} - p_{A,0})^{1-n} + k_0 t(n-1) \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (5.3)$$

Für die Anpassung wurde meist die 2. Ordnung verwendet, welche einer Reaktionskinetik der 2. Ordnung des Typs $A + A \rightarrow B$ entspricht. In diesem Fall ergibt sich Gleichung 5.3 zu:

$$p_A(t) = p_{A,\infty} - \frac{p_{A,\infty} - p_{A,0}}{1 + k_0 t(p_{A,\infty} - p_{A,0})}. \quad (5.4)$$

Mit diesem Reaktionstyp kann beispielsweise die Anlagerung von Partikeln an vorhandene Agglomerate, von Partikeln an Partikeln oder von Agglomeraten an Agglomerate beschrieben werden.

Für die Beschreibung des Agglomerationsprozesses während der Scherung wurde die folgende Differentialgleichung verwendet:

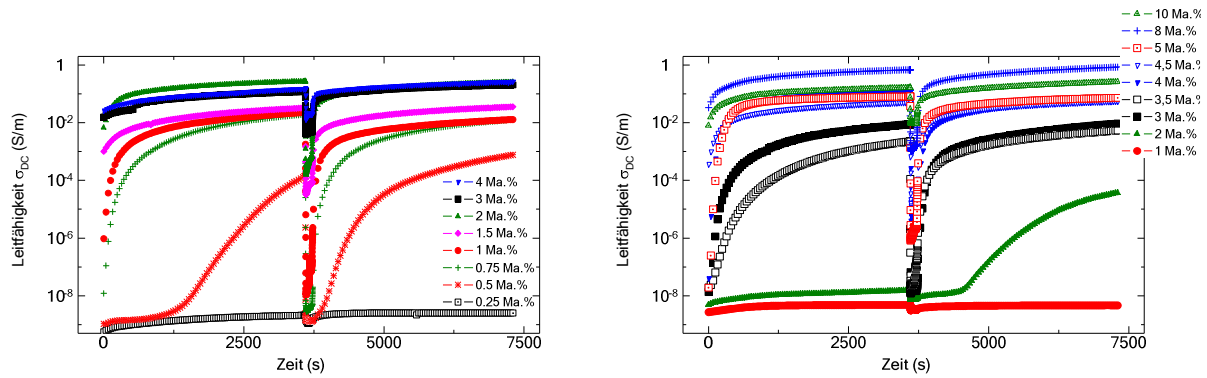
$$\frac{dp_A}{dt} = k_1(p_{A,\infty} - p_A) - k_2 p_A \quad (5.5)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich zu:

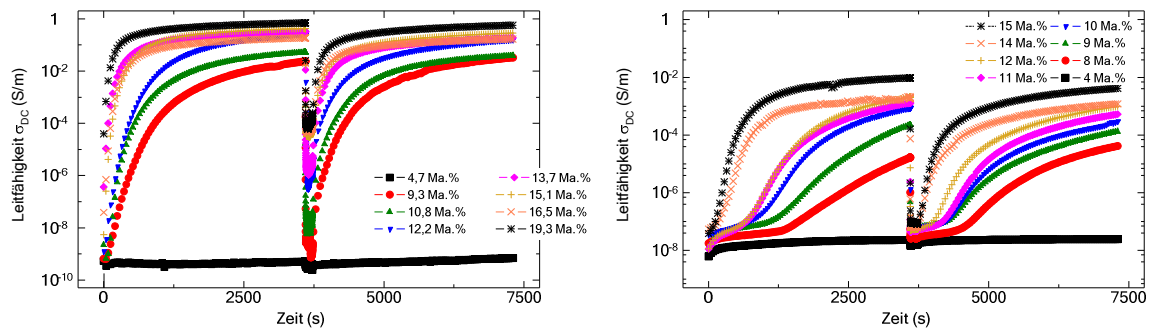
$$p_A(t) = \frac{e^{-(k_1+k_2)t} \left(k_2 p_{A,0} + k_1 \left(p_{A,0} + p_{A,\infty} (e^{(k_1+k_2)t} - 1) \right) \right)}{k_1 + k_2}. \quad (5.6)$$

Durch den zweiten kinetischen Zerstörungskoeffizient k_2 wird eine Rückreaktion von großen Agglomeraten in kleinere Agglomerate oder zu einzelnen Partikeln wiedergegeben.

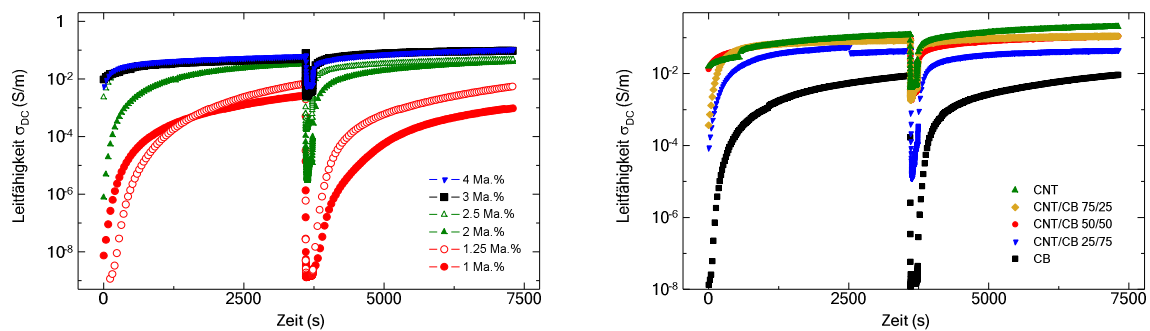
ii. Rohmessdaten der rheolektrischen Messungen



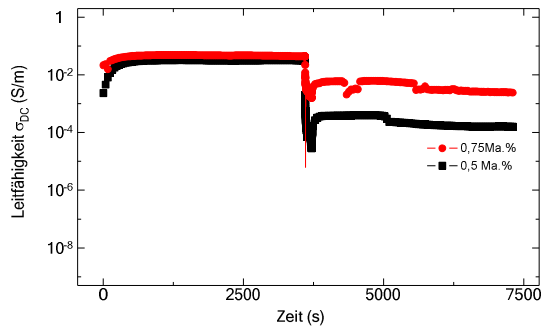
Anhang Abbildung 1 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit während des gesamten Messprogramms von Kompositen mit CNT (links) und dem Ruß XE2 (rechts) .



Anhang Abbildung 2 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit während des gesamten Messprogramms von Kompositen mit dem Ruß L6G (links) und dem Ruß P300 (rechts).

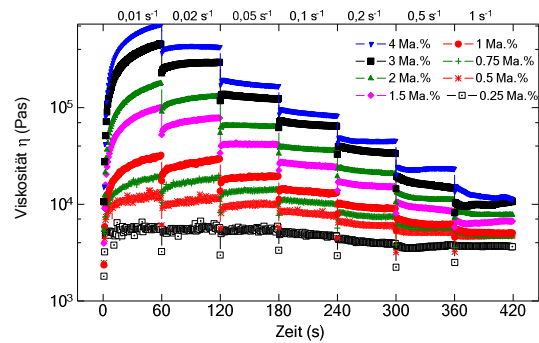
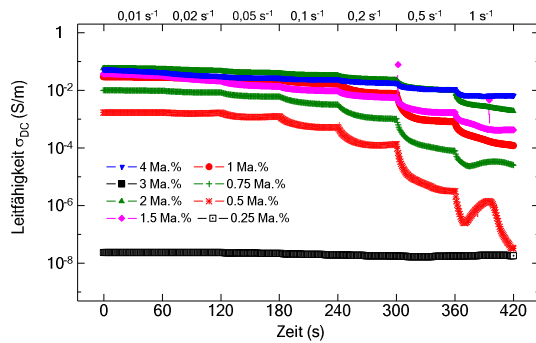


Anhang Abbildung 3 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit während des gesamten Messprogramms von Kompositen mit dem kombinierten Füllstoffsystem CNT und Ruß im Verhältnis 50/50 (links) und verschiedenen Verhältnissen der beiden Füllstoffe zueinander bei 3 Ma.% Gesamtkonzentration (rechts).

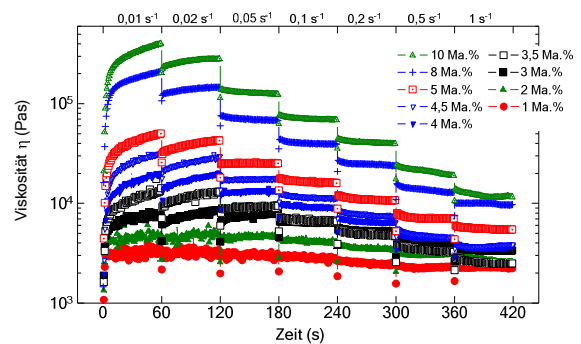
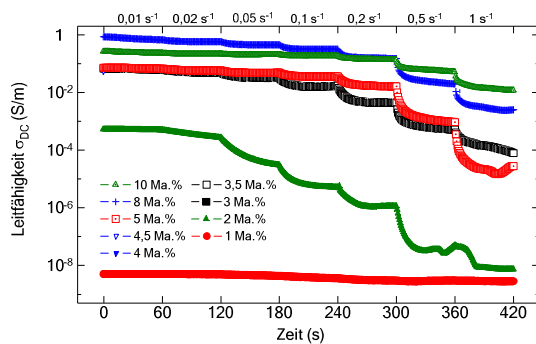


Anhang Abbildung 4 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit über den gesamten Verlauf des Messprogramms von CNT-Kompositen mit zusätzlich 35 Ma.% Glaskugeln.

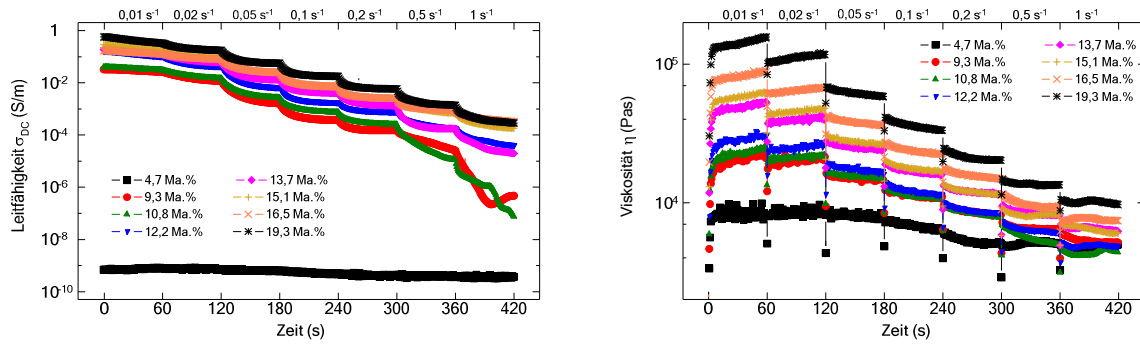
Zeitaufgelöster Verlauf der Leitfähigkeit und der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate



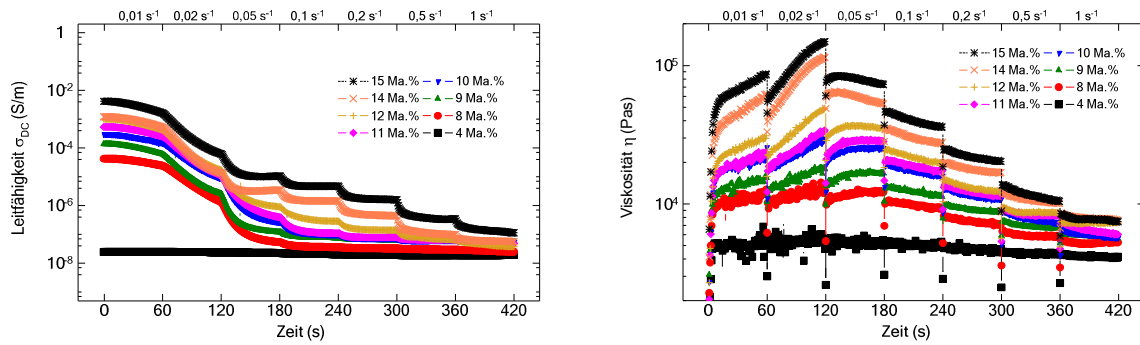
Anhang Abbildung 5 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit (links) und der Viskosität (rechts) bei Scherung mit 6 verschiedenen Scherraten für jeweils 60 s von CNT-Kompositen mit unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen.



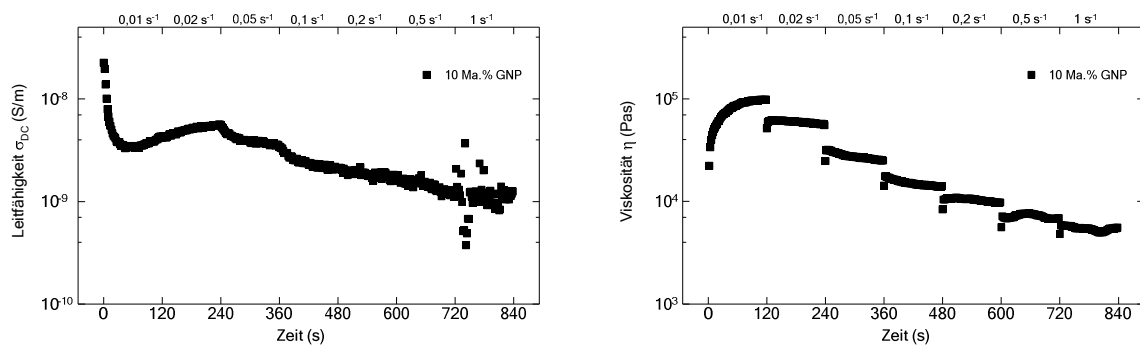
Anhang Abbildung 6 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit (links) und der Viskosität (rechts) bei Scherung mit 6 verschiedenen Scherraten für jeweils 60 s von Ruß-XE2-Kompositen mit unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen.



Anhang Abbildung 7 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit (links) und der Viskosität (rechts) bei Scherung mit 6 verschiedenen Scherraten für jeweils 60 s von Ruß-L6G-Kompositen mit unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen.

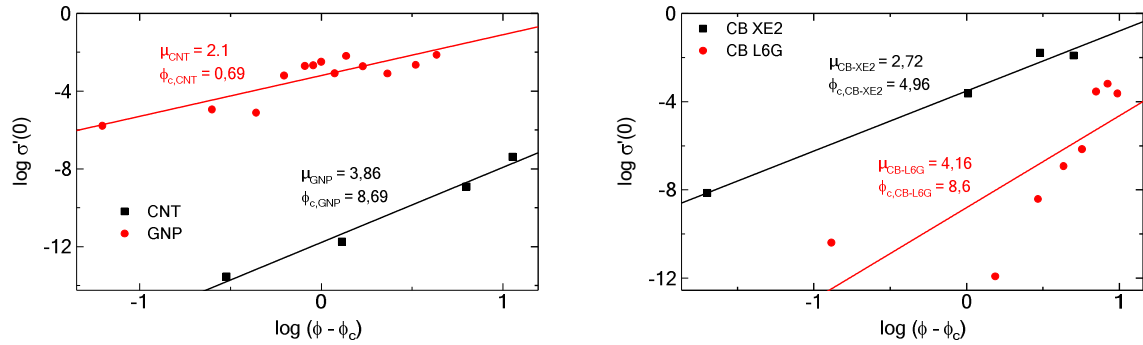


Anhang Abbildung 8 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit (links) und der Viskosität (rechts) bei Scherung mit 6 verschiedenen Scherraten für jeweils 60 s von Ruß-P300-Kompositen mit unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen.

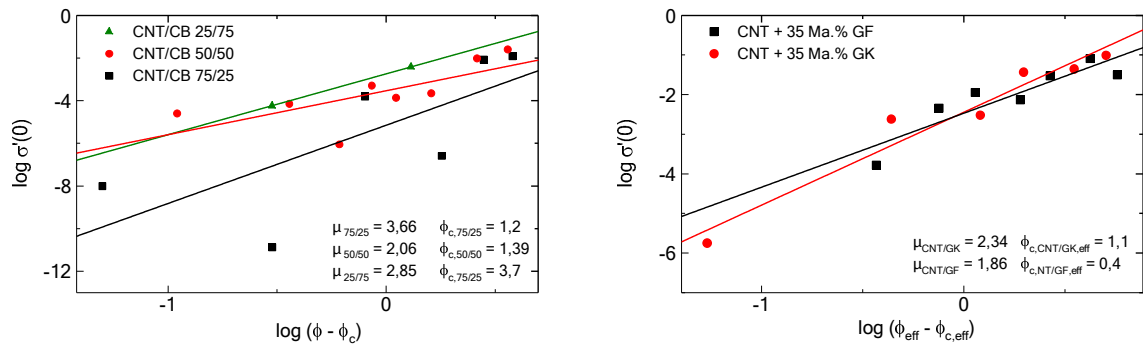


Anhang Abbildung 9 Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit (links) und der Viskosität (rechts) bei Scherung mit 6 verschiedenen Scherraten für jeweils 120 s von einem GNP-Komposit mit einer Füllstoffkonzentration von 10 Ma.%.

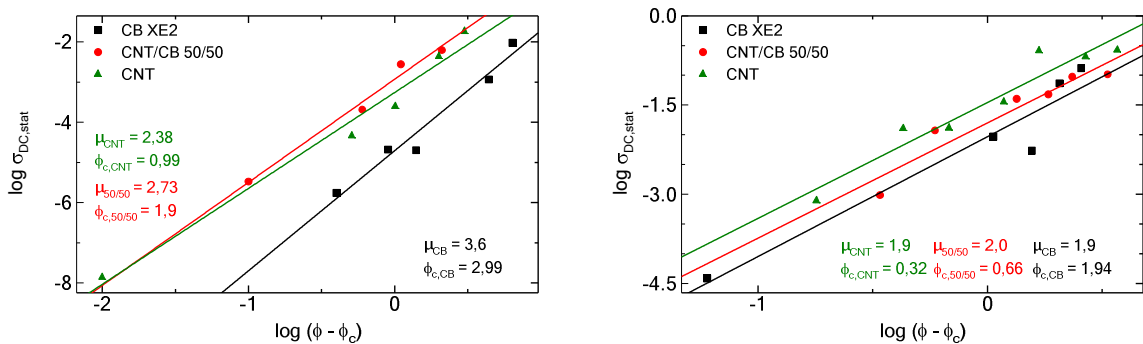
iii. Anpassung der Perkolkationskonzentrationen



Anhang Abbildung 10 Anpassung des Skalengesetzes oberhalb der Perkolkationskonzentration an den Verlauf der Leitfähigkeit für Komposite mit den Füllstoffen CNT und GNP (links) und den Rußen XE2 und L6G (rechts) an extrapolierte Gleichstromleitfähigkeiten aus Messungen mittels elektrischer Leitfähigkeitsspektroskopie.

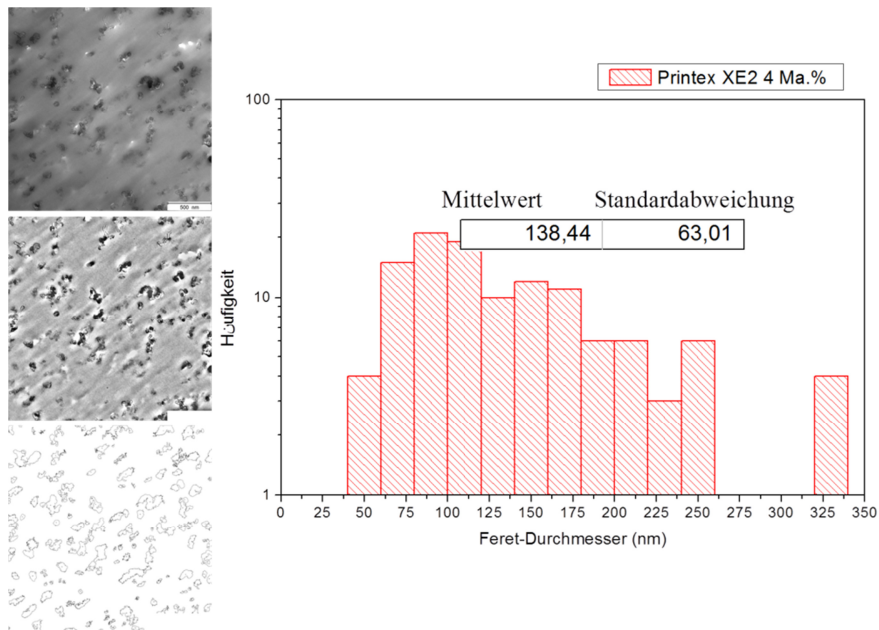


Anhang Abbildung 11 Anpassung des Skalengesetzes oberhalb der Perkolkationskonzentration an den Verlauf der Leitfähigkeit für Komposite mit gemischtem CNT/Ruß-Füllstoffsystem (links) und gemischte CNT-Komposite mit 35 Ma.% an anorganischen Füllstoffen (rechts) an die extrapolierte Gleichstromleitfähigkeiten aus Messungen mittels elektrischer Leitfähigkeitsspektroskopie.

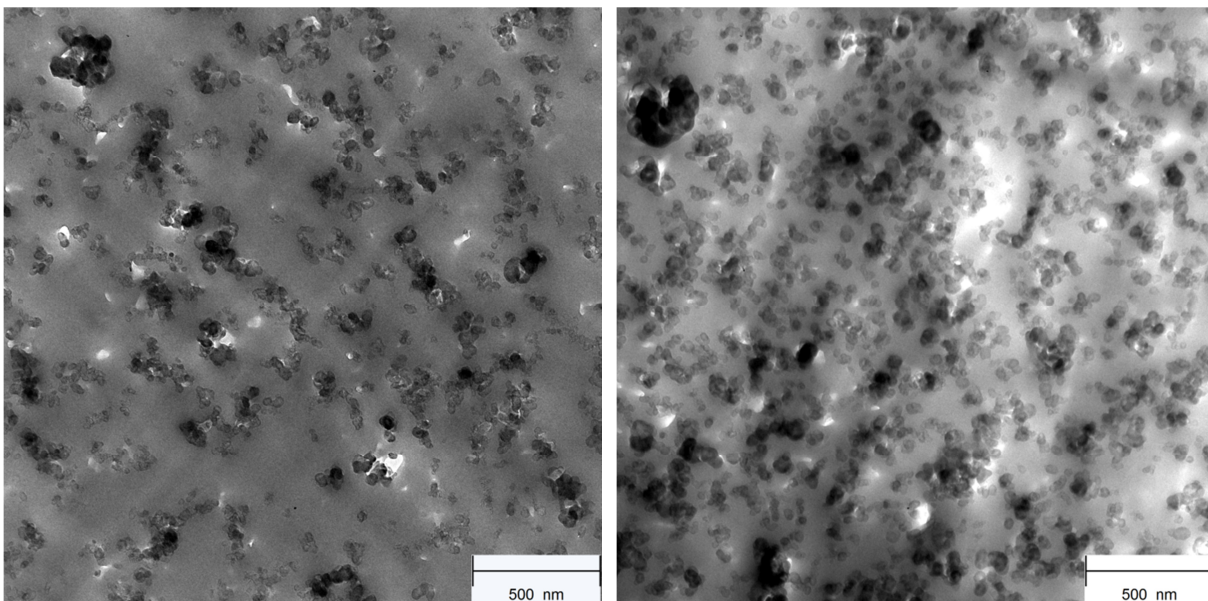


Anhang Abbildung 12 Anpassung des Skalengesetzes oberhalb der Perkolkationskonzentration an den Verlauf der Leitfähigkeit für Komposite mit gemischtem CNT/Ruß-Füllstoffsystem an die stationären Werte der elektrischen Leitfähigkeit während der Scherdeformation (links) und der Erholung (rechts) in der Schmelze bei 230°C.

iv. Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen



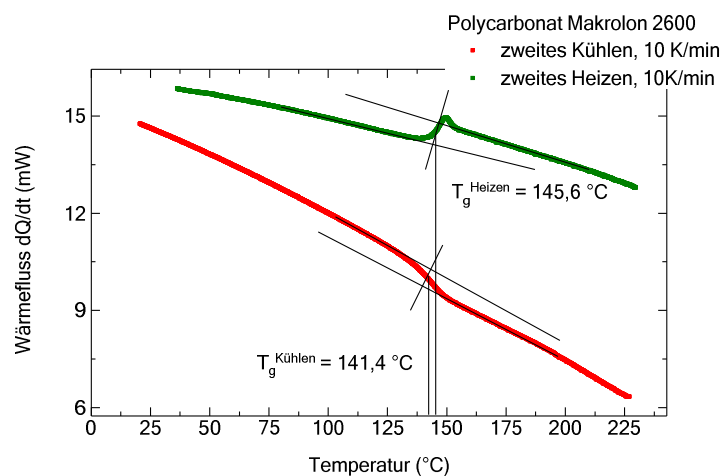
Anhang Abbildung 13 Auswertung der Partikelgrößen am Beispiel 4 Ma.% CB XE2 in PC



Anhang Abbildung 14 TEM-Aufnahme von Kompositen mit 9 Ma.% des Rußes L6G (links) und 14 Ma.% des Rußes P300 (rechts) in PC. Die Füllstoffkonzentration beider Proben ist in der Nähe der Perkolkationskonzentration.

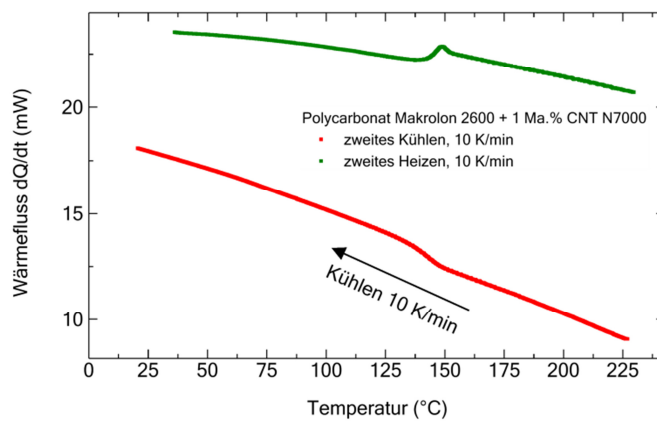
v. Bestimmung der Glastemperatur und weitere charakteristische Größen von Polycarbonat

Dieser Abschnitt zeigt die Grundcharakterisierung des Polycarbonats Makrolon 2600. Dazu wurden die polymeren Übergänge in Abhängigkeit der Temperatur mit verschiedenen Methoden untersucht. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurde die Glasübergangstemperatur T_G bestimmt. Untersucht wurden jeweils 3 Heiz- und Kühlzyklen, in denen die Probe jeweils auf 230°C aufgeheizt wurde, für 5 Minuten getempert und wieder auf 25°C abgekühlt wurde. Die Heiz- und Kühlrampen betrugen jeweils 10 K/min. Die Ergebnisse des 2. Heiz- und Kühlzyklus sind in **Anhang Abbildung 15** dargestellt. Mittels der Methode gleicher Flächen (Zwickelabgleich) wurde die Glastemperatur bestimmt. Sie liegt während des Kühlvorgangs bei 141,4°C und während des Heizens bei 145,6 °C. Zudem sind innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs keine Phasenübergänge zu erkennen, die auf einen Kristallisations-/Schmelzprozess hindeuten.

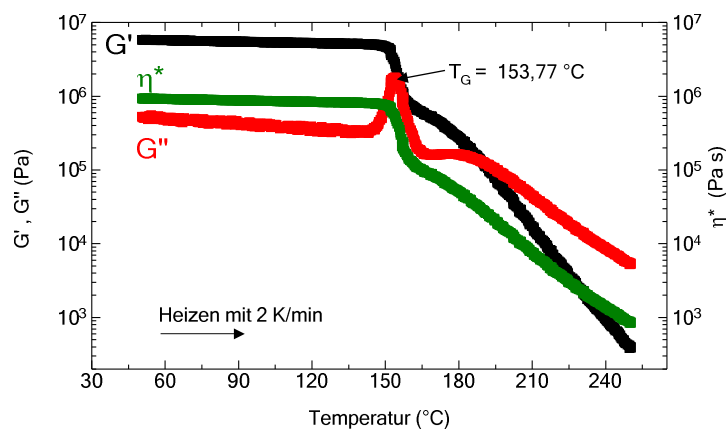


Anhang Abbildung 15 Wärmefluss in Abhängigkeit der Temperatur von Polycarbonat Makrolon 2600 bei einer Heiz- und Kühlrampe von 10 K/min gemessen mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC).

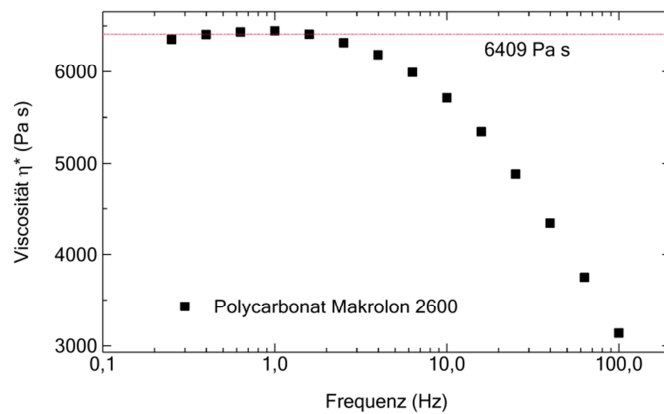
Endotherme Prozesse führen zu einem Anstieg des Wärmeflusses.



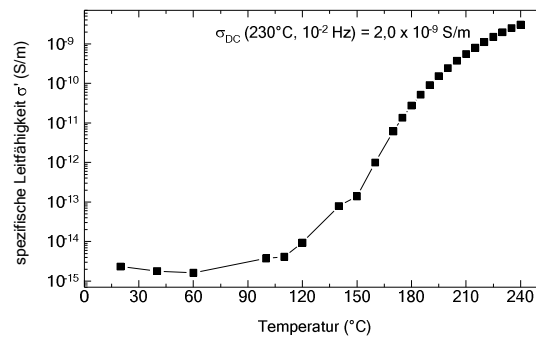
Anhang Abbildung 16 Wärmefluss in Abhängigkeit der Temperatur von Polycarbonat Makrolon 2600 mit 1 Ma.% CNT 7000 bei einer Heiz- und Kühlrampe von 10 K/min gemessen mit dynamischer Differenzkalometrie (DSC). Endotherme Prozesse führen zu einem Anstieg des Wärmeflusses. Zusätzliche Übergänge sind nicht zu erkennen. Daher findet keine zusätzliche Kristallisation des Polymers durch den Füllstoff statt.



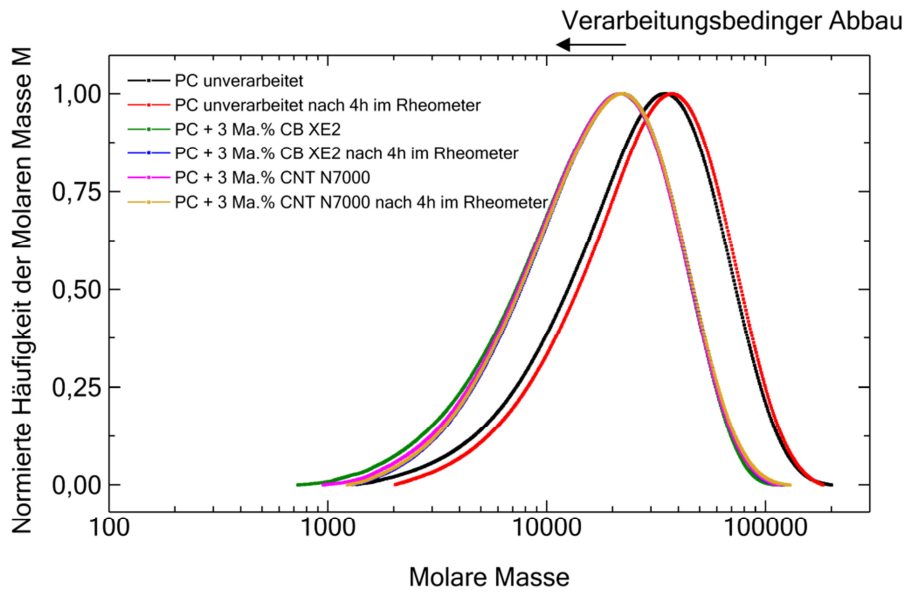
Anhang Abbildung 17 Realteil G' und Imaginärteil G'' des komplexen Schubmoduls, sowie die komplexe Viskosität η^* in Abhängigkeit der Temperatur gemessen mit DMTA. Die Daten wurden aufgenommen bei einer Frequenz von 1 Hz, einer maximalen Amplitude von 5% Probendehnung bei einer Heizrate von 1 K/min



Anhang Abbildung 18 Frequenzabhängige Viskosität aus modulierten DMTA Messungen zur Bestimmung der Nullviskosität von Polycarbonat Makrolon 2600 bei einer Temperatur von 230 °C und einer maximalen Dehnung von 3% der Probe.



Anhang Abbildung 19 Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit von PC in Abhängigkeit der Temperatur.



Anhang Abbildung 20 Molmassenverteilung des PC Makrolon 2600 bestimmt mittels GPC und die Veränderung durch den Prozess des Schmelzemischens mit CNT und CB. Ein Einfluss auf die Molmassenverteilung durch die Messzeit im Rheometer ist im Rahmen der Fehler (etwa 5%) nicht erkennbar.